

**Kinetik der
katalytischen Chlorwasserstoffanlagerung
an einfache Olefine und
einige Folgerungen**

Herbert Wolff



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555228_0089

Kinetik der katalytischen Chlorwasserstoffanlagerung
an einfache Olefine und einige Folgerungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Herbert Wolff

aus

München

Oktober 1957

Ergebnis der mündlichen Prüfung
am 26. Februar 1958

Prüfungsausschuss

am

Ergebnis der Prüfung

am

Prüfungsausschuss

am

Prüfungsausschuss

am



am

am

Prüfungsausschuss

am

Prüfungsausschuss

am

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 26.FEB. 1958

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1956 bis Juli 1957
im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab

Vorstand des Physikalisch-Chemischen Instituts, danke ich herzlich für die
Überlassung des sehr interessanten Themas. Herrn Dr. H. NOLLER bin ich für
seine fortwährende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit zu be-
sonderem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung.	1
II. Experimentelles	4
1. Apparatur und Messmethoden	4
2. Präparate.	10
III. Ergebnisse	11
1. Reaktionsordnung.	11
2. Abschätzung der Katalysatoroberfläche.	20
Zusammenstellung der gemessenen Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren	22
3. Thetaregel.	21
4. Geschwindigkeitsmaximum	21
5. Gleichgewichte.	25
IV. Diskussion	25
1. Kinetik	25
a. Gleichgewichte	30
b. Integration der Geschwindigkeitsgleichung	31
2. Geschwindigkeitsmaximum	34
3. Thetaregel.	42
V. Zusammenfassung	43
VI. Literatur	44

I. Einleitung und Problemstellung

Allgemein ist eine der Voraussetzungen für das Eintreten einer Reaktion, dass die Energie der reagierenden Molekel bzw. eines Stosskomplexes einen für die Reaktion spezifischen unteren Grenzwert, die sogenannte Aktivierungsenergie, überschreitet. Sie ist einer der Faktoren, die die Geschwindigkeit einer Reaktion bestimmen. Der zweite Faktor ist die Häufigkeitskonstante. Beide sind in der Gleichung von ARRHENIUS miteinander verknüpft:

$$k' = A' \cdot e^{-q/RT} \quad (1)$$

- q = Aktivierungsenergie (wahre)
- k' = Geschwindigkeitskonstante (wahre)
- A' = Häufigkeitskonstante
- R = Gaskonstante
- T = absolute Temperatur

Nimmt man für die Reaktion eine verdünnte Adsorptionsschicht an, so setzt sich die scheinbare Geschwindigkeitskonstante k (siehe Gleichung 9, Seite 12 aus der wahren Geschwindigkeitskonstanten k' und dem Adsorptionskoeffizienten b zusammen. Mit Gleichung (1) und

$$b = B e^{\lambda/RT} \quad (2)$$

- B = Adsorptionskonstante
- λ = Adsorptionswärme

erhält man für die scheinbare Geschwindigkeitskonstante dann

$$k = A' \cdot B \cdot e^{-(q-\lambda)/RT} = A \cdot e^{-q_s/RT}, \quad (3)$$

wenn man für die Differenz zwischen wahrer Aktivierungsenergie q und Adsorptionswärme λ die scheinbare Aktivierungsenergie q_s einführt.

$$q_s = q - \lambda \quad (4)$$

Unter diesen Voraussetzungen wird also experimentell aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten die scheinbare Aktivierungsenergie gemessen.

Wie G.-M. SCHWAB und G. DRIKOS (Lit. 1) zeigten, lässt sich der Häufigkeitsfaktor auch theoretisch aus der Stosszahl mit Hilfe der kinetischen Gastheorie bestimmen. Eine weitere Möglichkeit der theoretischen Berechnung liefert die von H. EYRING und Mitarbeitern (Lit. 2) entwickelte „transition state Theorie“, die die Ergebnisse der statistischen Thermodynamik verwendet.

Nach der Gleichung (2) wären nun gute Katalysatoren solche mit geringer Aktivierungsenergie und grossem Häufigkeitsfaktor. Die Erfahrung zeigte jedoch, dass zwischen diesen beiden Grössen noch ein Zusammenhang besteht, der von G.-M. SCHWAB und E. CREMER als Thetaregel festgelegt wurde (Lit. 3).

$$A = a \cdot e^{q/R\Theta} \quad (5)$$

A = Häufigkeitsfaktor

a = Proportionalitätsfaktor

Θ = Temperatur, die der augenblicklichen
Verteilung der aktiven Zentren entspricht

Nach ihr gehört zu einer kleinen Aktivierungsenergie ein kleiner Häufigkeitsfaktor und umgekehrt. Dieser Befund wurde von einer ganzen Reihe von Autoren bestätigt (Lit. 4, 5, 6).

Durch Anwendung dieser Gleichungen auf Versuche unter den verschiedensten Bedingungen und Vergleich der Ergebnisse mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Katalysatoren sucht man zu Aussagen über den Reaktionsmechanismus und den aktivierten Komplex zu kommen. Dies ist schon in manchen Fällen gelungen. G.-M. SCHWAB (Lit. 7, 8) zeigte für Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen an Hume-Rothery-Legierungen, dass ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der katalytischen Wirksamkeit und dem elektronischen Aufbau der Phasen besteht. Bei der Spaltung von Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlendioxyd z.B. werden unbesetzte Elektronenniveaus des Leitfähigkeitsbandes zur Bindung des Substrates an den Katalysator herangezogen. Elektronen treten vom Substrat in diese Niveaus ein (Donatorreaktion). Mit zunehmender Auffüllung der entsprechenden Elektronenniveaus steigt die Aktivierungsenergie bei den verschiedenen Katalysatoren. Für einen anderen Fall, den Zerfall von N_2O an Oxydkatalysatoren, fanden K. HAUFFE, R. GLANG und H.J. ENGELL eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zahl der Elektronendefektstellen (Lit. 9).

An Zinkoxyd stellten G.-M. SCHWAB und J. BLOCK (Lit. 10) beim Zerfall von Distickstoffmonoxyd einen Zusammenhang zwischen der Fehlordnung und dem Gang der Aktivierungsenergien fest, der qualitativ mit den Ergebnissen

von C. WAGNER (Lit. 11) übereinstimmt. Die scheinbare Aktivierungsenergie der Reaktion wird durch Zusatz von Lithiumoxyd (zum Zinkoxyd) herabgesetzt, während bei zunehmenden Galliumoxyd-Dotierungen ein Anstieg zu verzeichnen ist. Daraus kann man schliessen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in einem Elektronenübergang vom Adsorbat zum Katalysator, also in einem Donatorschritt besteht.

Bei der Untersuchung der Kohlenmonoxydverbrennung an Nickeloxydkatalysatoren zwischen 250° und 350° C ergab sich nach G.-M. SCHWAB und J. BLOCK (Lit. 12) eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei erhöhter Defektelektronendichte. Letztere kann sowohl durch den Überschussauerstoff der Reaktion als auch durch Gegenwart einwertiger Kationen (Li^+) gesteigert werden. Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie von 18 kcal/Mol für einen Nickeloxyd-katalysator mit geringer Defektelektronendichte (Cr_2O_3 -Zusatz) auf 12 kcal/Mol für ein mit Lithiumoxyd fehlgeordnetes Nickeloxyd lässt sich durch die als Donatorreaktion aufgefasste Chemisorption des Kohlenmonoxyds (Kation) als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt erklären.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Substrat und Katalysator wurde in einer früheren Arbeit der Zerfall von Alkylchloriden an Salzkatalysatoren bearbeitet. Dabei stellte sich heraus, dass die Aktivierungsenergien für die Spaltung mit steigendem Kationenradius, bei gleichem Anion, zunehmen. K. OSTERMEIER (Lit. 13) konnte dies bestätigen. Er fand eine Zunahme der Aktivierungsenergie mit wachsender Entfernung (nach beiden Seiten) von einem günstigsten Abstand zwischen Anion und Kation des Katalysators. Dieser günstigste Abstand erwies sich als etwa gleich dem Abstand zwischen dem abzuspaltenen Wasserstoff- und Chloratom in den Alkylchloriden.

Bisher nahm man an, dass auch bei heterogenen katalysierten Reaktionen die Differenz der Aktivierungsenergien von Synthese und Spaltung gleich der Bildungsenthalpie ist. Die Hin- und Rückreaktion wurde jedoch noch an keinem Katalysator gleichzeitig gemessen. Da die Spaltung der Alkylchloride an den Salzkatalysatoren Aktivierungsenergien ergab, die nicht viel grösser als die Bildungsenthalpien der verwendeten Substrate waren, lag es nahe, ihre Synthese an den gleichen Katalysatoren durchzuführen. Wenn die oben angegebene Beziehung zwischen den Aktivierungsenergien und der Bildungsenthalpie tatsächlich besteht, dann müsste die Synthesereaktion mit einer sehr kleinen Aktivierungsenergie verlaufen.

Für das Verständnis der vorher angegebenen Gleichungen ist eine wesentliche Voraussetzung, die Kinetik der untersuchten Reaktionen zu kennen. Man kann zwar aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit immer so etwas wie eine Bruttoaktivierungsenergie berechnen, aber man kann nicht

angeben, welchem Teilschritt der Reaktion dieser Energiewert zuzuordnen ist. Eine einwandfreie Zuordnung ist erst dann möglich, wenn die Kinetik bekannt ist.

Es sollte darum das erste Teilziel dieser Arbeit sein, die Kinetik der Synthesereaktion aufzuklären. Für die Zersetzungsreaktion hatten frühere Arbeiten ja schon ergeben, dass sie nach erster Ordnung nach dem Substrat verlief. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor wurden dann an den gleichen Katalysatoren ermittelt, an denen früher auch die Spaltung untersucht worden war. Dies war natürlich nötig, wenn eine Beziehung zu den früheren Werten hergestellt werden sollte. Immer richtete sich die Aufmerksamkeit dabei auf den Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor, wie er durch Gleichung (5) gegeben ist. Ferner wurden, wenigstens angenähert, die Gleichgewichtskonstanten ermittelt, soweit sie der Messung mit der verwendeten Apparatur zugänglich waren.

II. Experimentelles

1. Apparatur und Messmethoden

Zur Verwendung gelangt eine statische Apparatur, eine Weiterentwicklung der von G.-M. SCHWAB und H. NOLLER zur Untersuchung des Mechanismus der Kontaktaktivierung an Äthylchlorid benützten (Lit. 6). Diese erlaubt auch eine Feststellung der noch nicht bekannten Kinetik der Synthesereaktion. Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung 1.

Die Vakuumanlage besteht aus einer einstufigen Drehschieberpumpe, einer Quecksilberdiffusionspumpe P und einem Vorvakuum K_0 . Zwischen Diffusions- und Ölpumpe ist eine Kühlfalle zur Entfernung der Ausgangs- und Reaktionsprodukte nach abgelaufener Reaktion angebracht. In das Vorvakuum K_0 , das vorher auf jeweils 10^{-2} mm Hg evakuiert wird, werden eventuell noch in der Apparatur befindliche letzte Gasreste gepumpt. Zur Prüfung des Vakuums dient ein Vakoskop nach GAEDE (M_4), mit doppeltem Messbereich bis zu Drucken unter 10^{-2} mm Hg. Die Vorratskolben K_1 , K_2 , K_3 mit je einem Volumen von 10 Liter enthalten die Ausgangsstoffe Äthylen, Propylen und Chlorwasserstoff. Der Vorrat wird durch die Manometer M_1 , M_2 und M_3 angezeigt. Das Reaktionsgefäß R, das ungefähr 200 ccm Volumen hat, ist in Abbildung 2 dargestellt. Es befindet sich in einem Thermostaten, der mit Hilfe eines Kontaktthermometers für die Regelung der Heizung und einer entsprechenden Kühlung auf genau 18°C gehalten wird. Auf diese Weise erhält man für die Aussenwand des Reak-

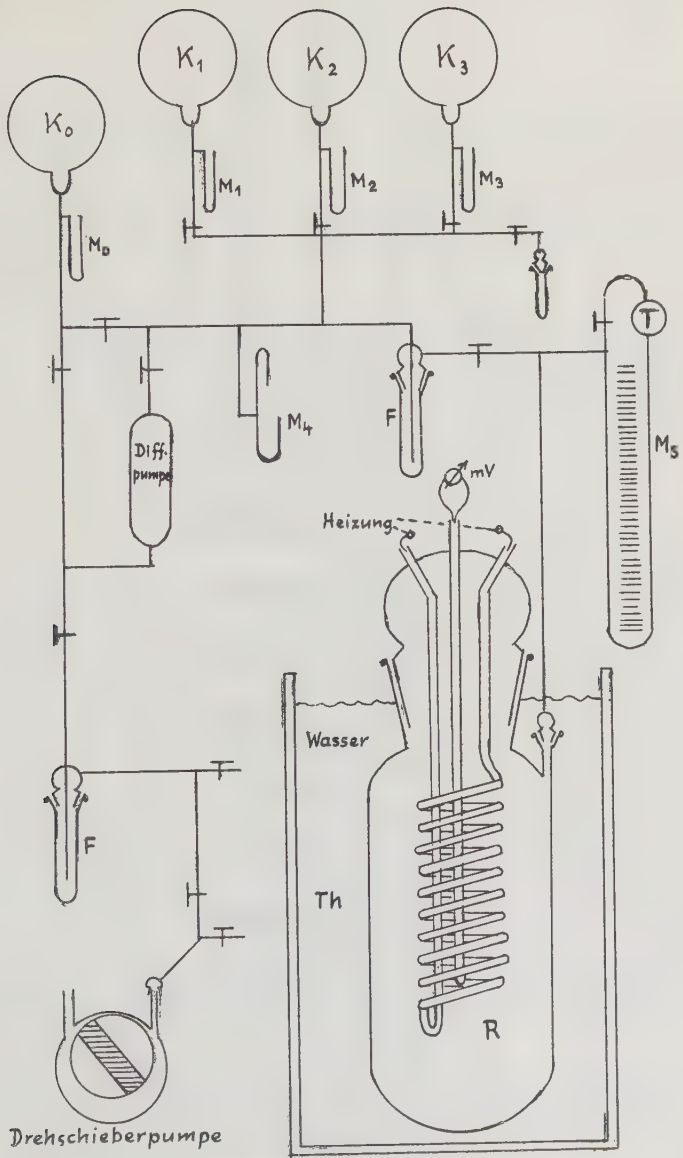


Abb. 1

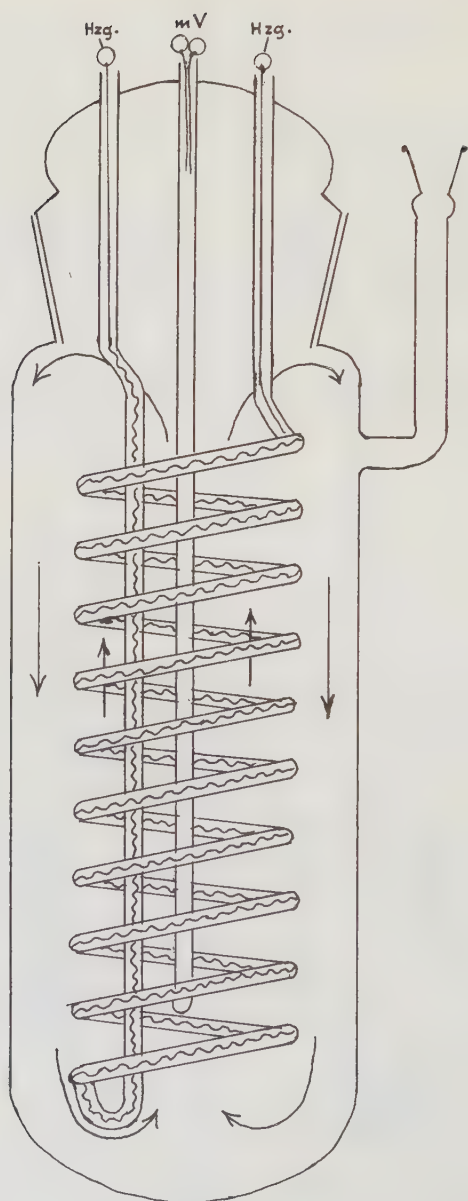


Abb. 2

tionsgefässes eine sehr konstante Temperatur. Dies ist unbedingt notwendig, da bei manchen Versuchen mit extrem langer Dauer die umgesetzten Mengen so gering sind, dass Badtemperaturschwankungen von wenigen Graden vollkommene Verfälschung der Reaktionsgeschwindigkeiten bewirken.

Das Reaktionsgefäss, ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr von ungefähr 40 mm Durchmesser trägt an seinem oberen Ende zwei Schliffansätze. Der kleinere davon stellt die Verbindung mit der Vakuumapparatur her. In den grossen Schliff wird die Trägerspirale für den Katalysator eingesetzt. Diese Schliffe sind notwendig, um zwischen den einzelnen Versuchen die Reinigung durchführen und den Katalysator auswechseln zu können. Sie geben allerdings auch leicht zu Undichtigkeiten Anlass.

Bei hohen Temperaturen, d.h. bei grossen Reaktionsgeschwindigkeiten, liegt das Gleichgewicht der untersuchten Reaktionen auf der Seite der Ausgangsprodukte. Eine Synthesereaktion kann also hier nicht stattfinden. Man muss deshalb zu tiefen Temperaturen übergehen. Um nun überhaupt messbare Geschwindigkeiten zu erreichen, muss das Volumen des Reaktionsgefässes möglichst klein gehalten und die Katalysatormenge vergrössert werden. Ausserdem muss noch die Eigenkatalyse von Heizdrähten (H. NOLLER (Lit. 6)) ausgeschaltet werden.

Zur Erreichung grosser Reaktionsgeschwindigkeiten wurde in einer früheren Arbeit ein Kamin verwendet (Abb. 3). Der Katalysator wurde hier von einem Pfropfen aus Glaswolle im Rohr gehalten. Die Katalysatormenge in dem Rohr kann darin jedoch nicht unbegrenzt erhöht werden, da sonst Strömungsschwierigkeiten auftreten, die die Reaktionsgeschwindigkeiten verfälschen. Dies wurde auch schon in der früheren Arbeit festgestellt. Dieser „Kamin“ wird nun so abgeändert, dass an die Stelle des doppelwandigen Glasrohres mit der Heizwicklung im Innern eine Glasrohrspirale gesetzt wird. In das Rohr der Glasspirale ist eine Heizspirale aus Kanthaldraht eingezogen. Die Glasrohrspirale wird durch zwei Röhrchen, die im Schliffkopf eingeschmolzen sind und die Zuleitungen enthalten, getragen. Die Glasspirale lässt sich jedoch nicht mit unbegrenzt nahe beieinanderliegenden Windungen herstellen. Dies wiederum hat zur Folge, dass kleinere Katalysatorkörner zwischen den Windungen herausfallen können. Dieser Mangel kann durch ein feines Netz aus Glashaaren, das an der Innenwand des durch die Spirale gebildeten Zylinders anliegt, behoben werden.

In den Kopfteil des in Abbildung 2 dargestellten Gefässes ist noch ein drittes Rohr eingeschmolzen. Es reicht bis in den Katalysator und nimmt das zur Temperaturmessung verwendete Thermoelement auf.

Die Zirkulation des Reaktionsgemisches erfolgt im Prinzip wie früher (Aufsteigen an der heissen Spirale und Absinken an den gekühlten Wänden des Reaktionsgefässes), hinzu kommt aber noch die Möglichkeit, den Katalysator auch

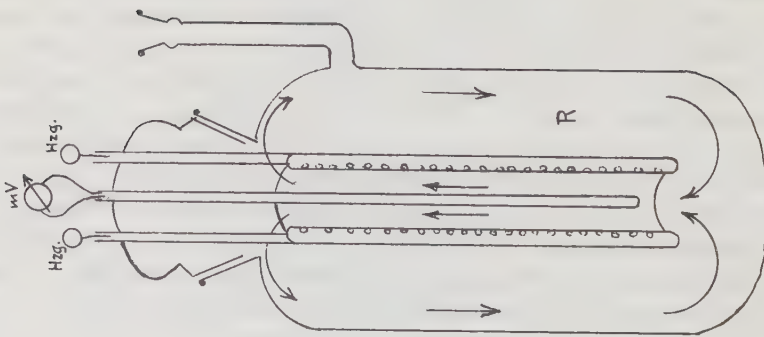


Abb. 3

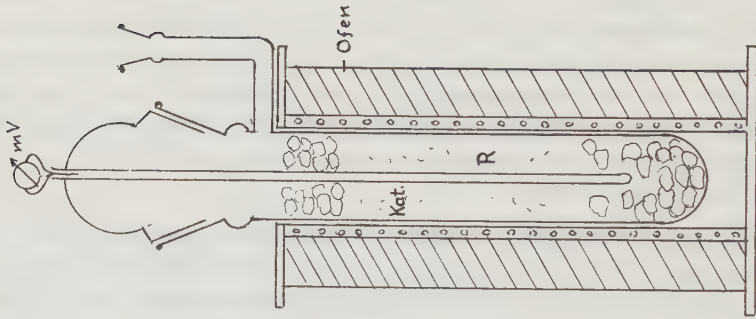


Abb. 4

von der Seite her zu durchströmen. Die in einer gewissen Zeit die Oberfläche überstreichende Gasmenge wird dadurch gegenüber der früheren Konstruktion stark vergrößert.

Diese Ausführung des Katalysatorträgers hat ausserdem noch den Vorteil, dass man den Raum für den Katalysator praktisch beliebig vergrößern kann. Sie ermöglichte eine Herabsetzung der Reaktionsdauer von mehr als 100 Stunden auf nur mehr wenige.

Die Vorversuche, zur Prüfung der Frage, ob die Reaktion überhaupt an den vorgesehenen Katalysatoren verläuft, in welchem Temperaturbereich und bei welchen Mengen von Katalysator und Ausgangsstoffen, wurden in einem einfachen „Finger“ durchgeführt (siehe Abbildung 4). In der Mitte befindet sich das Rohr, das das Thermoelement aufnimmt. Die Heizung geschieht durch einen aussen aufgeschobenen Ofen. Der Finger wird einfach mit grosskörnigem Katalysator (wie im folgenden beschrieben entwässert) gefüllt. Der Schliffkopf wird mit einem Ventilator gekühlt.

Das Thermoelement wird durch Schweissen im Lichtbogen aus einem Kupfer- und einem Konstantandraht hergestellt. Die Eichung erfolgt durch Einhängen in den Dampf verschiedener Substanzen von genau bekanntem Siedepunkt bzw. Schmelzpunkt (Eis, Wasser, Anilin, Naphthalin, Antracen und Schwefel). Die Siedepunkte müssen dann noch auf den gerade herrschenden Luftdruck bezogen werden. Die Konstanz des Ausschlages wird auf einem Millivoltmeter über jeweils zehn Minuten beobachtet. Aus den gemessenen Werten wird durch Auftragen von mV gegen die Temperatur eine Eichkurve gezeichnet, aus der sich bei den Versuchen direkt die Temperatur ablesen lässt.

Die genaue Bestimmung der zu untersuchenden Grössen macht eine exakte Einstellung der Temperaturen im Reaktionsraum notwendig. Die Stabilisierung des Heizstromes geschieht durch einen magnetischen Spannungsstabilisator. Zur Regelung der Temperaturen dienen ein Kurbeltransformator und ein von Hand einzustellender Schiebewiderstand.

Die Apparatur wird vor Inbetriebnahme bis zum Klebevakuum ($< 10^{-3}$ mm Hg) ausgepumpt, dann eines der Gase in das Reaktionsgefäss eingelassen und die Druckkonstanz beobachtet. Weiterhin wird das zweite Gas eingefüllt und dann der Katalysator auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt.

Bei den untersuchten Reaktionen handelt es sich um Synthesereaktionen mit Volumenverminderung, d.h. aus zwei Molen Ausgangsstoff entsteht ein Mol Reaktionsprodukt. Das Fortschreiten der Reaktion lässt sich auf einfache Weise an der Änderung des Druckes am Manometer M_5 erkennen. Es ergibt sich ein anfangs steiler Druckanstieg, der durch die Erwärmung hervorgerufen wird.

Da aber mit steigender Temperatur auch die Synthesegeschwindigkeit steigt, d.h. der Druck im Gefäss sich vermindert, überlagern sich die beiden Effekte. Die Druck/Zeit-Kurve durchläuft deshalb ein mehr oder weniger steiles Maximum (siehe Abbildung 15). Den Anfangsdruck, den die Ausgangssubstanzen hätten, wenn man die Temperatur ohne vorherige Reaktion einstellen könnte, erhält man durch Extrapolation in der in Abbildung 15 angegebenen Weise. Die Änderung des Druckes in bestimmten Zeitabständen lässt sich mit Hilfe einer Lupe an den beiden Schenkeln des Manometers M_5 auf 1/10 mm Hg genau ablesen.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren sind Messungen der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen notwendig. Die für spätere Beurteilung erforderliche Sicherstellung der Messgrössen empfiehlt einen möglichst grossen Temperaturbereich (bis 100° C und mehr). Aufeinanderfolgende Messungen werden nicht einfach bei steigenden oder fallenden Temperaturen vorgenommen, sondern die Temperaturen in willkürlicher Folge über den ganzen Bereich verstreut eingestellt, um eventuelle Veränderungen im Katalysator sofort zu bemerken.

2. Präparate

Die von G.-M. SCHWAB (Lit. 4) angegebene Vorbehandlung der Katalysatoren konnte diesmal nicht angewendet werden, da das Einfüllen des Katalysators in die Trägervorrichtung (Spirale) viel Zeit beanspruchte. Bei den verwendeten hygroskopischen Substanzen wäre das vorherige Entwässern nutzlos gewesen. Die Trocknung erfolgte während 30 Stunden im Hochvakuum bei 350° C. Die verwendeten Salze CaSO_4 , CaCl_2 , SrCl_2 und BaCl_2 waren vom Reinheitsgrad p.a. oder purissimum. Die verwendeten Alkene, Äthylen (der Firma Holten) und Propylen ^{†)} wurden durch Waschflaschen geleitet und dann im Vakuum durch fraktionierte Destillation gereinigt. Der Chlorwasserstoff, aus Kochsalz und Schwefelsäure gewonnen, wurde mit Schwefelsäure getrocknet und anschliessend im Vakuum destilliert. Für die Zersetzungsreaktionen wurde Äthylchlorid (ÄC, DAB 6, für Narkosezwecke in der Medizin von Robisch), 1-Chlor-propan (NPC = Normalpropylchlorid, reinst, Riedel de Haen) und 2-Chlorpropan (IPC = Iso-propylchlorid, reinst, Pharma Rheinpreussen) verwendet.

Die UR-Untersuchungen, ob 1-Chlorpropan oder 2-Chlorpropan bei der Reaktion entsteht wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Ugi am Organisch-Chemischen Institut der Universität durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

^{†)} Das verwendete Propylen wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür der Dank auch an dieser Stelle zum Ausdruck gebracht werden soll.

Eines der Ergebnisse dieser Arbeit sei der Zusammenstellung der übrigen vorausgestellt. Wie nach der Regel von MARKOWNIKOFF zu erwarten ist, entsteht bei der Synthese an den verwendeten Katalysatoren reines 2-Chlorpropan.

III. Ergebnisse

1. Die Reaktionsordnung

Die ersten Untersuchungen galten der Bestimmung der Reaktionsordnung. Die adsorbierte Menge eines gasförmigen Substrates an einer Katalysatoroberfläche in Abhängigkeit vom Gasdruck kann durch die LANGMUIRSche Isotherme wiedergegeben werden.

$$\sigma = \frac{b p}{1 + b p} \quad (6)$$

σ = bedeckter Teil der aktiven Oberfläche

p = Gasdruck der Substratmolekeln

b = Adsorptionskoeffizient

Handelt es sich um mehrere Komponenten, so gilt für jede die gleiche Beziehung. Für eine monomolekulare Zerfallsreaktion ist die Geschwindigkeit der bedeckten Oberfläche proportional. Bei einer bimolekularen Reaktion ist nun die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt aus den beiden Bruchteilen der bedeckten Oberfläche proportional.

$$v = - \frac{d p}{d t} = \frac{k' \cdot b_3 p_3}{1 + b_3 p_3} \quad (7)$$

bzw.

$$v = \frac{d p}{d t} = \frac{k' b_1 p_1 b_2 p_2}{(1 + b_1 p_1 + b_2 p_2)^2} \quad (8)$$

b_i = Adsorptionskonstante

p_i = Partialdrucke der Substrate HCl,
Propylen bzw. Äthylen und Propyl-
chlorid bzw. Äthylchlorid

k' = Geschwindigkeitskonstante der jeweiligen
Reaktion

Für schwache Adsorption, d.h. wenn $b p \ll 1$, wird $\sigma = b_3 p_3$ bzw.
 $\sigma = b_1 p_1 b_2 p_2$.

Die untersuchten Reaktionen verlaufen aber wegen gleichzeitiger Hin- und Rückreaktion (die Synthesegeschwindigkeit wird durch den Zerfall der Reaktionsprodukte verringert) nach einer kombinierten Geschwindigkeitsgleichung. Unter der Annahme schwacher Adsorption für die Ausgangsstoffe und das Reaktionsprodukt ergibt sich:

$$v = k_1 b_1 b_2 p_1 p_2 - k'_2 b_3 p_3 = k_1 p_1 p_2 - k_2 p_3 \quad (9)$$

k = scheinbare Geschwindigkeitskonstante

p_i = Partialdrucke der einzelnen Substrate.

Die Reaktion verläuft also für die Synthese nach 2. und für den Zerfall nach 1. Ordnung. Letzteres wurde schon in einer früheren Arbeit festgestellt, bei der jedoch die Reaktionstemperaturen so hoch waren, dass die Synthesegeschwindigkeit wegen der Lage des Gleichgewichts vernachlässigt werden konnte.

Integriert man diese Gleichung (9), so erhält man folgende Form:

$$\frac{\log \frac{2p - \gamma + K - \sqrt{(K + \gamma)^2 - 4\alpha\beta}}{2p - \gamma + K + \sqrt{(K + \gamma)^2 - 4\alpha\beta}} - \log \frac{\gamma + K - \sqrt{(K + \gamma)^2 - 4\alpha\beta}}{\gamma + K + \sqrt{(K + \gamma)^2 - 4\alpha\beta}}}{\sqrt{(K + \gamma)^2 - 4\alpha\beta}} = -k_1 \cdot t \quad (10)$$

Mit dieser Gleichung waren wir in der Lage die Geschwindigkeitskonstanten sämtlicher Versuche zu berechnen. Die Ableitung der Gleichung (10), die Bedeutung der verschiedenen Konstanten und ihre Berechnung, sowie der Gang der Auswertung der Versuchsergebnisse ist im Diskussionsteil der Kinetik Seite 31 ff. ausführlich dargestellt.

Hat man die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen ermittelt (siehe Abb. 5), so muss ihre Temperaturabhängigkeit der ARRHENIUSschen Gleichung (1) (3) entsprechen. Aus ihr lassen sich Rückschlüsse auf die Energetik und Häufigkeit der Vorgänge während der Reaktion ziehen, was durch Betrachtung der Geschwindigkeitskonstanten allein nicht möglich ist. Der besseren Übersicht wegen wird die Gleichung jedoch noch einmal erläutert.

Der Wert von k_1 bzw. k_2 ist durch zwei Terme, einen exponentiellen und einen nichtexponentiellen gegeben. Diese wiederum stehen in einem bestimmten Verhältnis zueinander (Lit. 3). Dasselbe k kann sich aus kleinem Häufigkeitsfaktor A und kleiner Aktivierungsenergie q oder aber aus grossem A und grossem q zusammensetzen. Die beiden Grössen erhält man durch graphische Auswertung der logarithmierten Gleichung:

$$k = A \cdot e^{-q_s/RT} \quad (3)$$

$$\log f(p) = \log \frac{2p - \gamma + K - \sqrt{(K + \gamma)^2 - 4\alpha\beta}}{2p - \gamma + K + \sqrt{(K + \gamma)^2 - 4\alpha\beta}}$$

Abb. 5 Propylchloridsynthese

Die Reaktionstemperaturen sind für die einzelnen Katalysatoren verschieden

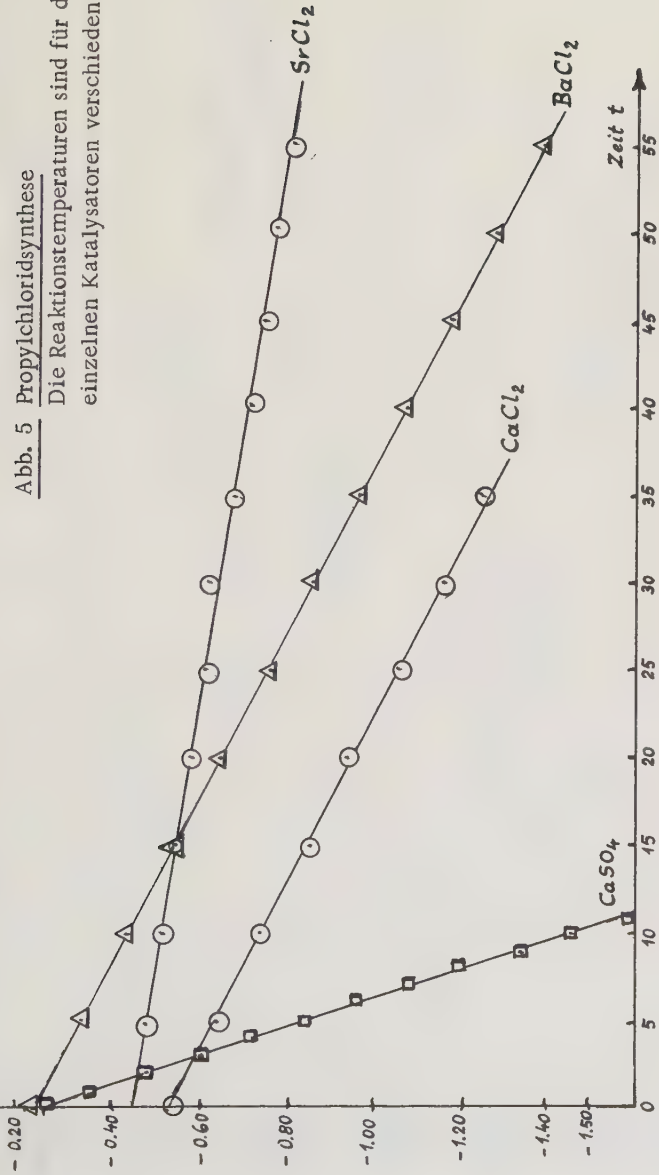


Abb. 6

Katalysator: CaCl_2
Propylchloridsynthese

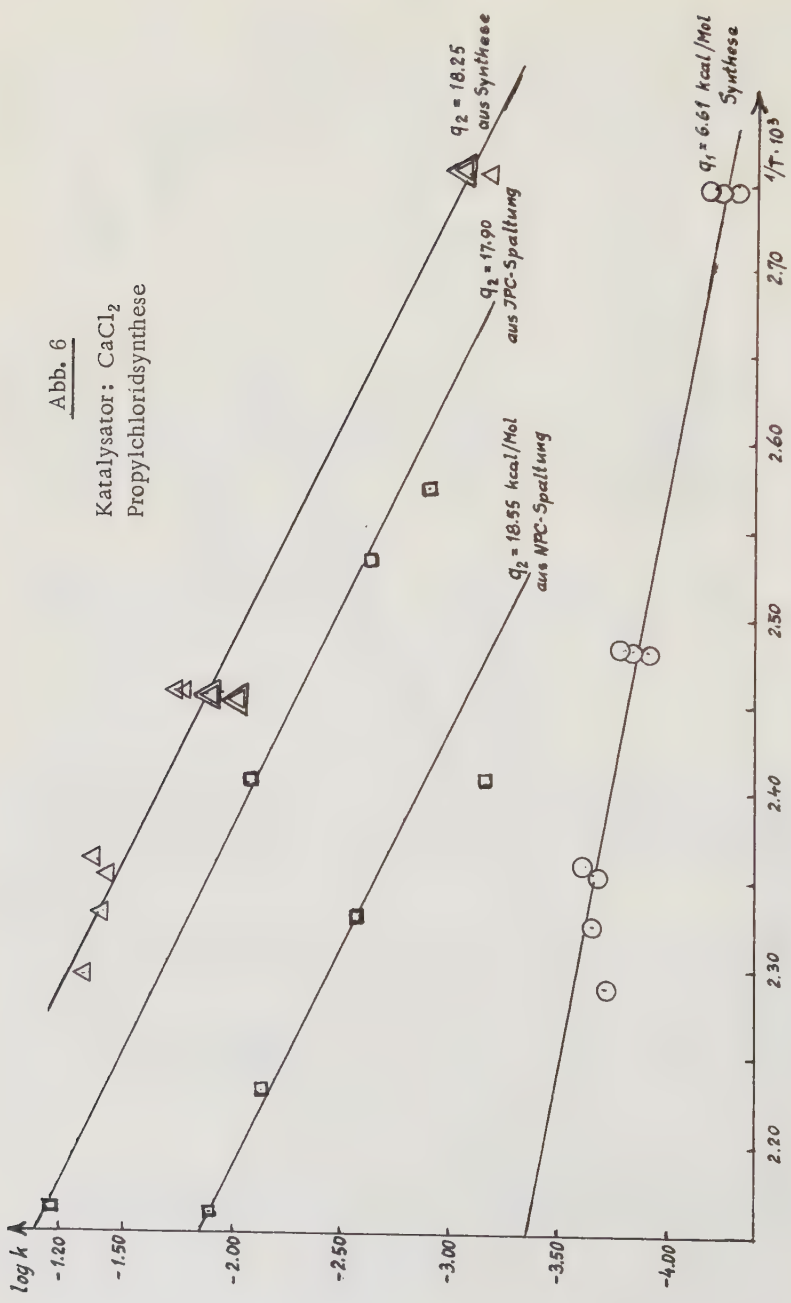
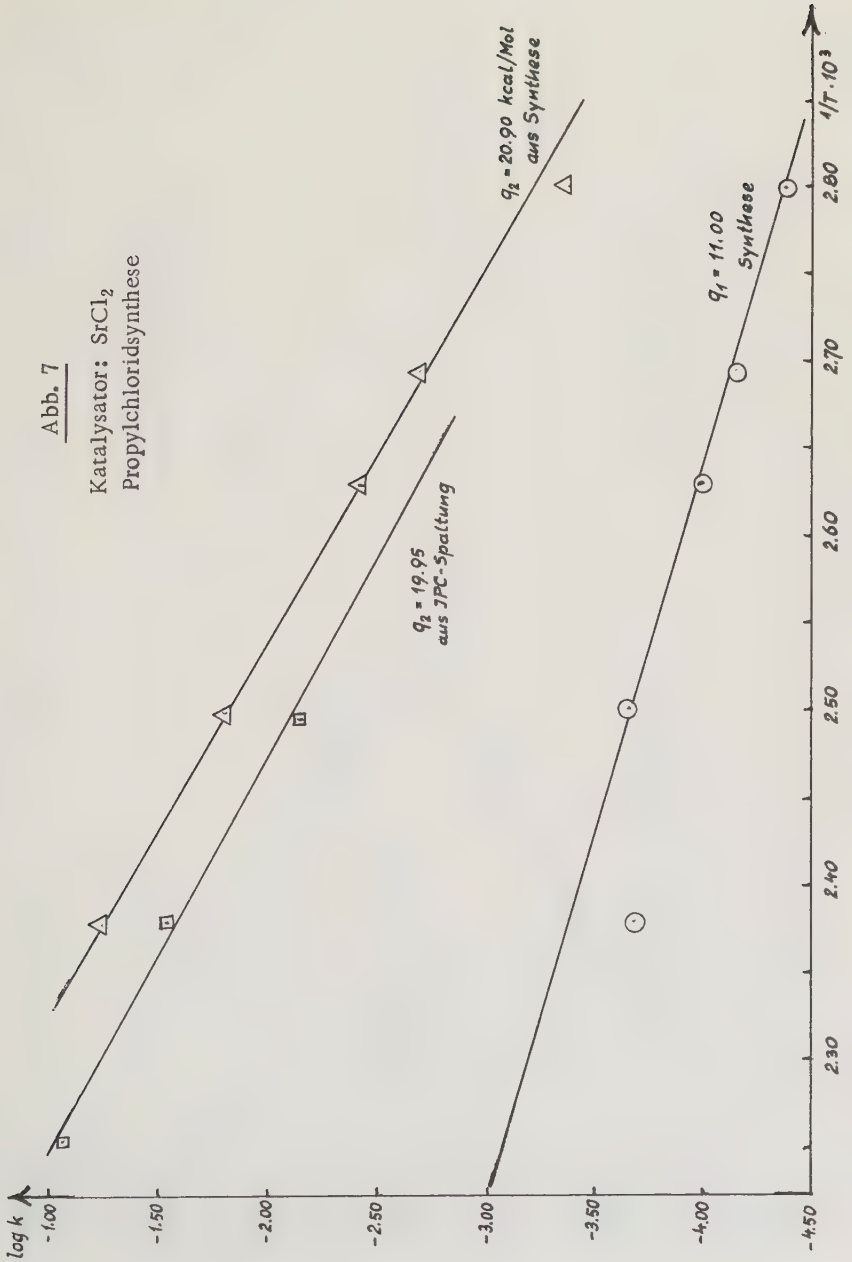
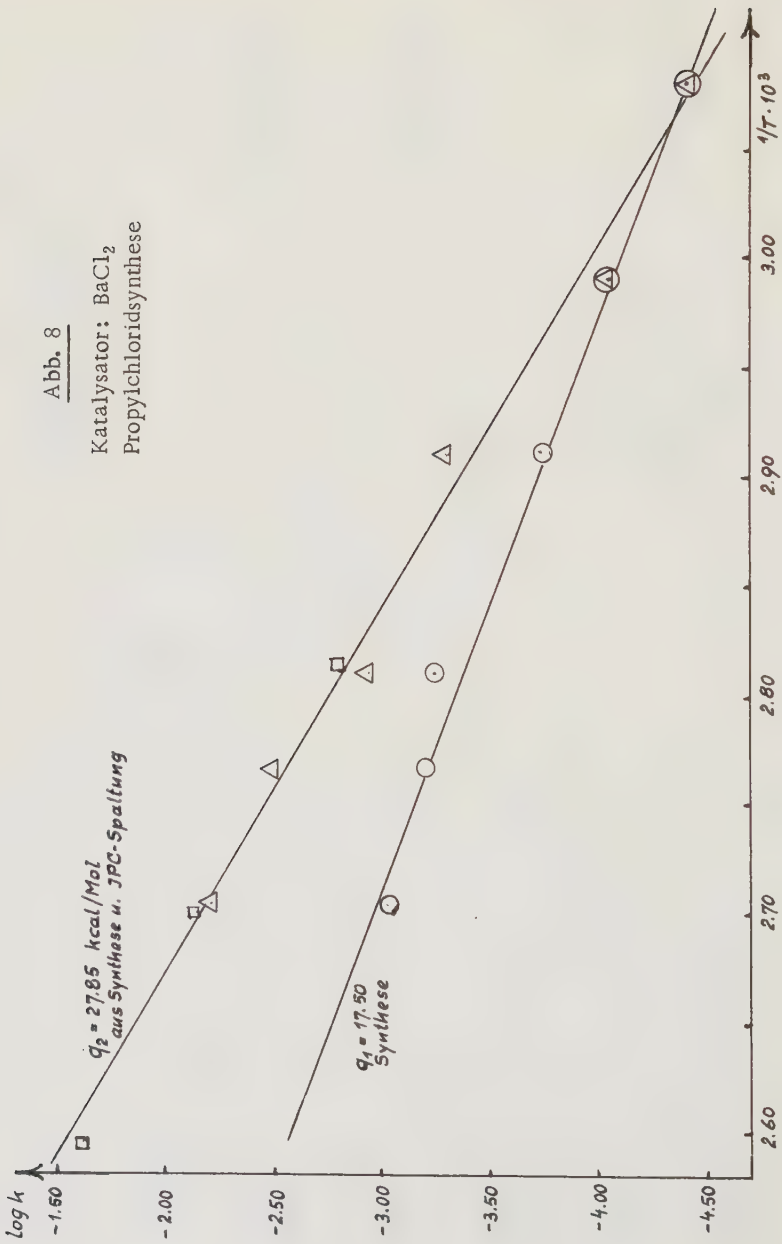


Abb. 7

Katalysator: SrCl_2
Propylchloridsynthese





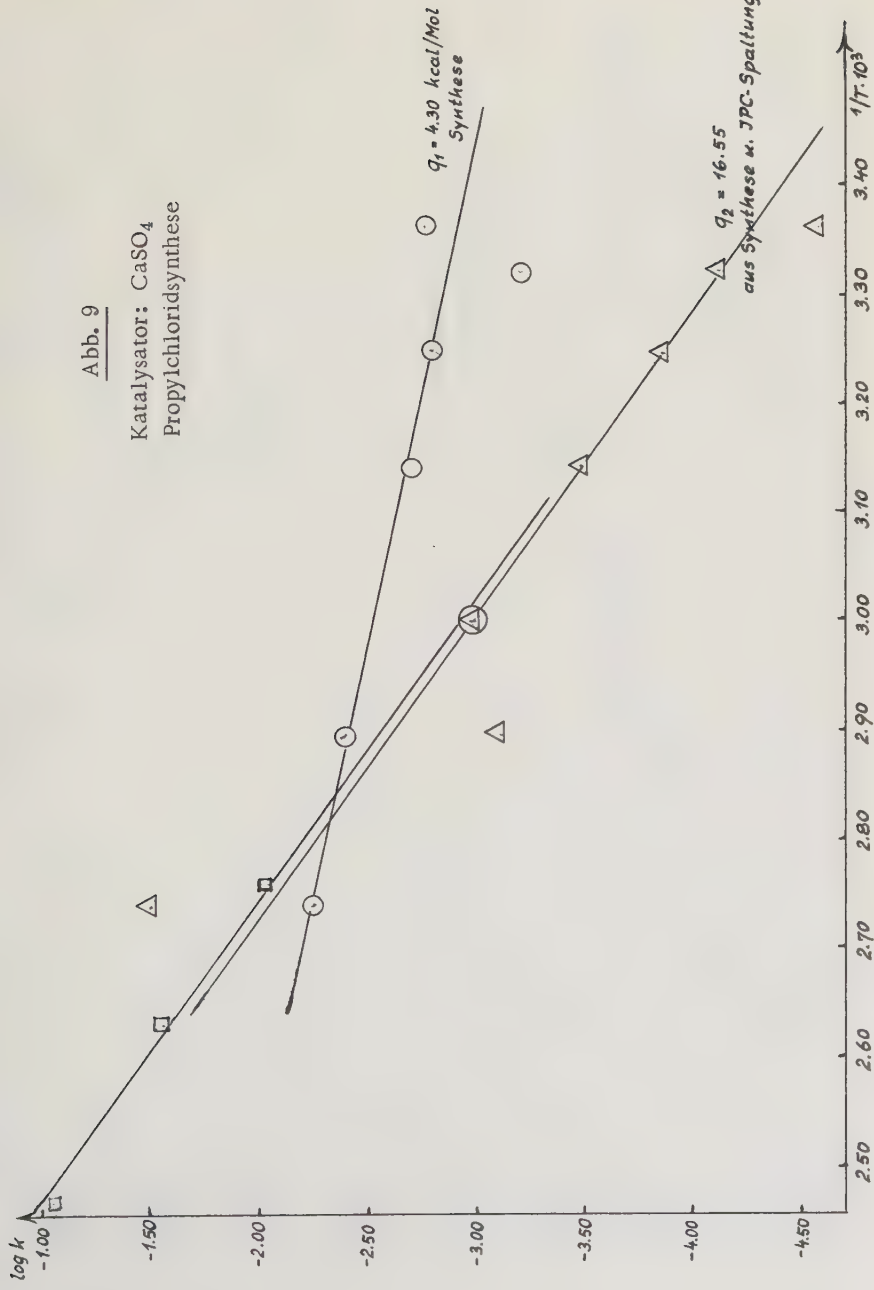
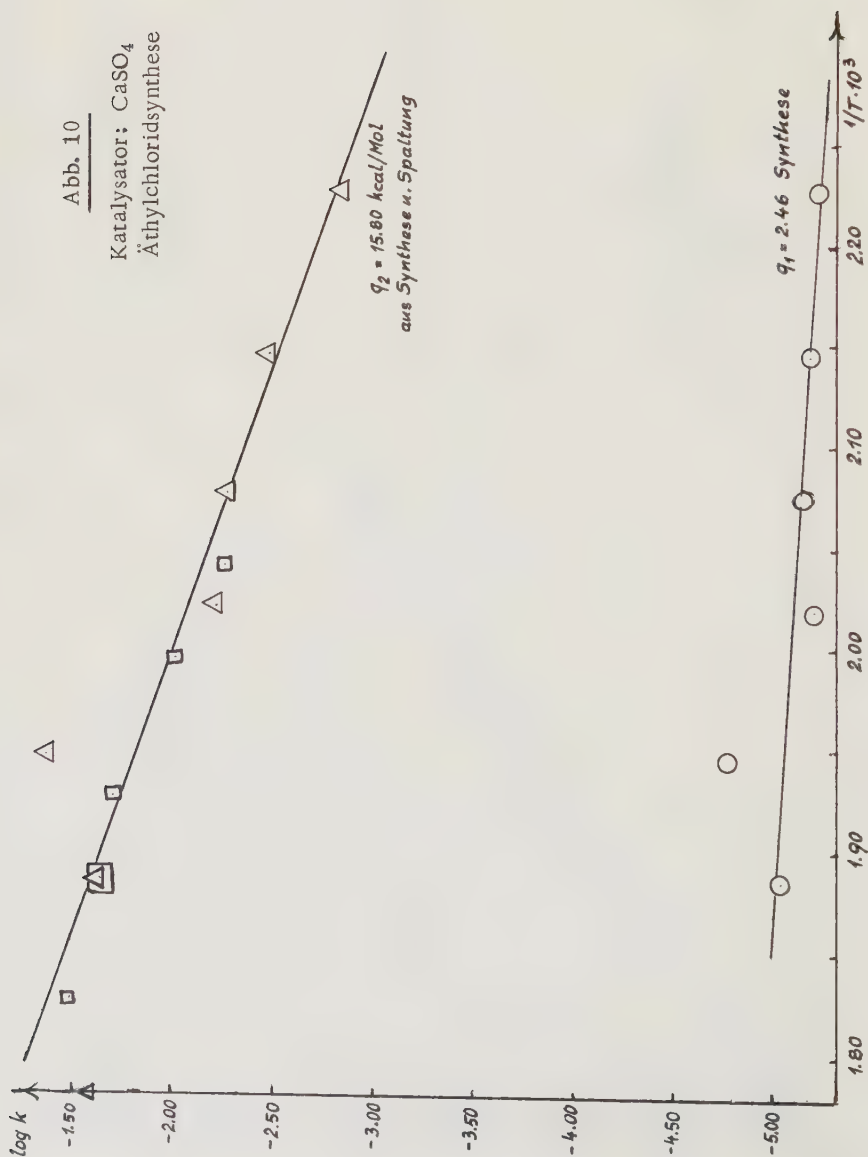
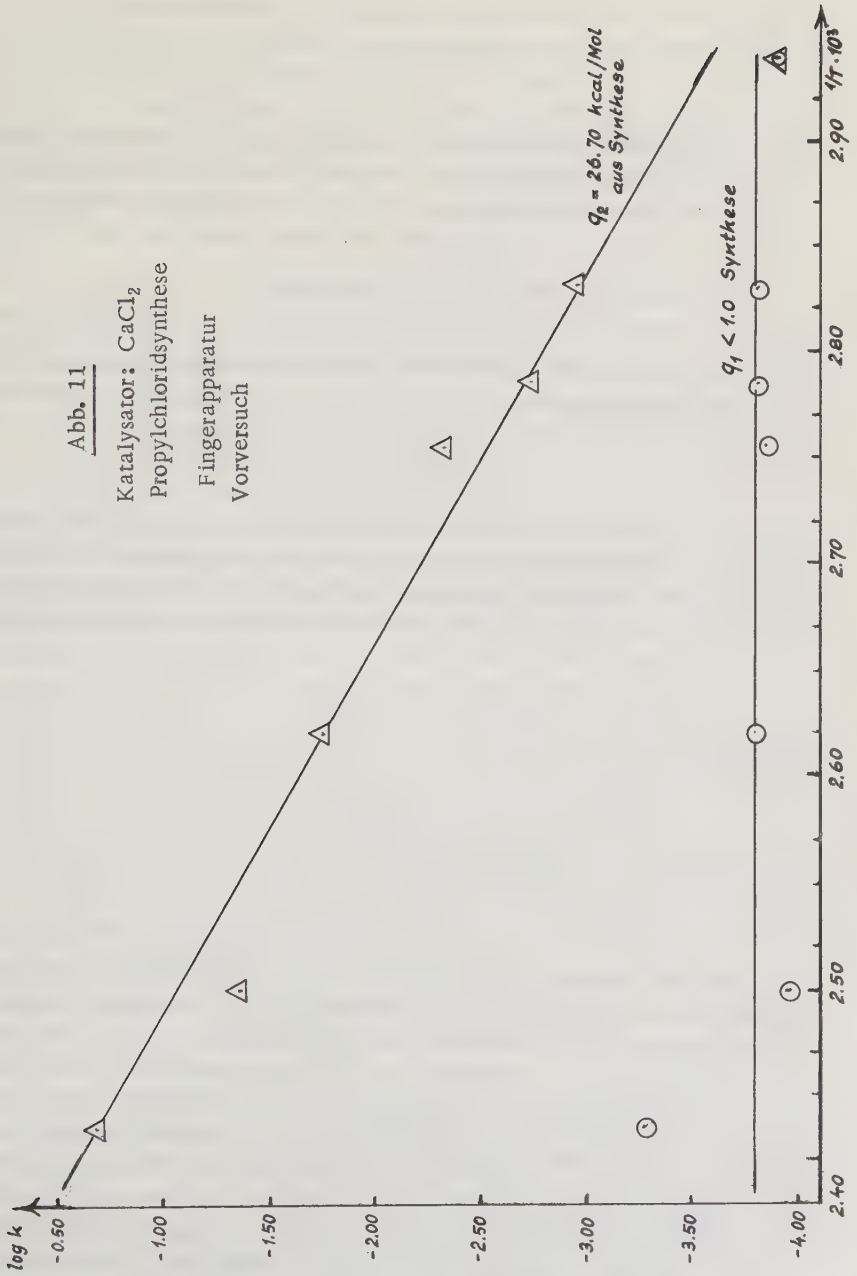


Abb. 9
 Katalysator: CaSO_4
 Propylchloridsynthese

Abb. 10

Katalysator: CaSO_4
Äthylchloridsynthese





Man geht am besten gleich zum dekadischen Logarithmus über:

$$\log k = \log A - q/2.305 \cdot RT \quad (11)$$

Wird der Logarithmus von k gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen, so ergibt sich bei Erfüllung der ARRHENIUSschen Gleichung eine Gerade, aus deren Neigung und Ordinatenabschnitt sich die Aktivierungsenergie und der Logarithmus des Häufigkeitsfaktors bzw. der Faktor selbst errechnen lassen.

Aus den Beispielen, wie sie in den Abbildungen 6, 7, 8, 9, 10 und 11 dargestellt sind, ersieht man, dass die Gleichung von ARRHENIUS gut erfüllt ist.

Für den quantitativen Vergleich der Ergebnisse muss die wirksame Oberfläche der verwendeten Katalysatoren wenigstens grössenordnungsmässig bekannt sein.

2. Abschätzung der Katalysatoroberfläche

Die Abschätzung erfolgt unter der Annahme, dass die wahre Oberfläche ungefähr gleich der geometrischen ist. Ein bestimmtes Volumen (V) lässt sich geometrisch in eine Anzahl (n) Teilchen von kugel- oder würfelförmiger Gestalt zerlegen. Dies sei hier für Kugeln von verschiedenem Radius (r) durchgeführt.

$$V = n \frac{4}{3} \pi r^3$$

und daraus die Zahl der Kugeln

$$n = \frac{3V}{4\pi r^3} \cdot$$

Die Oberfläche der n Kugeln ergibt sich dann zu:

$$O = n 4\pi r^2 = 3V/r \quad (\text{cm}^2) \cdot$$

Die Oberfläche ist also dem Volumen direkt und dem Teilchenradius umgekehrt proportional. Da die Kugelform im allgemeinen nicht vorkommt, entsteht eine gewisse Ungenauigkeit in der Berechnung der Oberfläche. Für extremere Formen, z.B. Nadeln, ergibt sich jedoch eine etwa gleiche Oberfläche. Für die Erdalkalichloride und einem mittleren Teilchendurchmesser von $1/100$ mm (CaCl_2 - 40μ , SrCl_2 - 10μ , BaCl_2 - 10μ) errechnet sich so für ein Volumen von 1 ccm eine Oberfläche von $3 \cdot 10^3 \text{ cm}^2$. Für CaSO_4 (Durchmesser der Teilchen ungefähr 1μ) ist die Oberfläche etwa zehnmal grösser. Diese Art der Abschätzung ist zwar roh, aber eine Bestimmung nach BET (Lit. 14 15) ist erst bei Oberflächen mit mehr als einem Quadratmeter möglich. Die Grössenordnung der Schätzung dürfte jedoch richtig sein, wenn man die Werte von B.P. BEHRING und W.W. SSERPINSKY (Lit. 16) für hochdisperses NaCl zum Vergleich heranzieht. Sie fanden eine Oberfläche von $0.51 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die gefundenen Werte der Häufigkeitsfaktoren werden nun auf die Oberflächeneinheit bzw. (wegen der Proportionalität) auf die Volumeneinheit bezogen. Das Volumen berechnet man aus der verwendeten Grammange und der Dichte des wasserfreien Katalysators. Eine Zusammenstellung der Werte für die Aktivierungsenergie q , den normierten Häufigkeitsfaktor A bzw. den Logarithmus von A und den Temperaturbereich der Reaktionen findet sich in Tabelle 1.

3. Thetaregel

Wie schon anfangs erwähnt (Gleichung 5), besteht ein Zusammenhang zwischen dem Häufigkeitsfaktor und der Aktivierungsenergie, von der Art, dass zu einer grossen Aktivierungsenergie ein grosser Häufigkeitsfaktor gehört und umgekehrt. Eine Gleichung dieser Art zeigt sich nicht nur bei der heterogenen Katalyse, sondern auch bei homogenen Reaktionen, Adsorptionsvorgängen, bei der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern, allgemein überall, wo für den Ablauf eines Vorganges eine Aktivierungsenergie massgebend ist und der Vorgang durch eine Gleichung ähnlich der ARRHENIUSschen beschrieben werden kann. Da für die hier beschriebenen Versuche die Gleichung zutreffend ist, müsste auch die Thetabeziehung gelten. In Abbildung 12 ist der Logarithmus des normierten Häufigkeitsfaktors (wie oben beschrieben) gegen die Aktivierungsenergie aufgetragen. Man sieht, dass die Thetabeziehung erfüllt ist, und zwar für Synthese und Spaltung. Weiterhin ist bemerkenswert, dass die Punkte für Synthese und Spaltung für die verschiedenen Katalysatoren auf ein und derselben Geraden liegen. Für jedes Substrat ergibt sich eine andere Thetagerade, eine Tatsache, die schon in einer früheren Arbeit gefunden wurde.

Die obere, ausgezogene Gerade gilt für das Substrat Propylchlorid. Für Äthylchlorid (gestrichelte Gerade) lieferte nur CaSO_4 als Katalysator genügend grosse Reaktionsgeschwindigkeiten (der Synthese), so dass für die Thetagerade nur dieser eine Katalysator zur Verfügung stand.

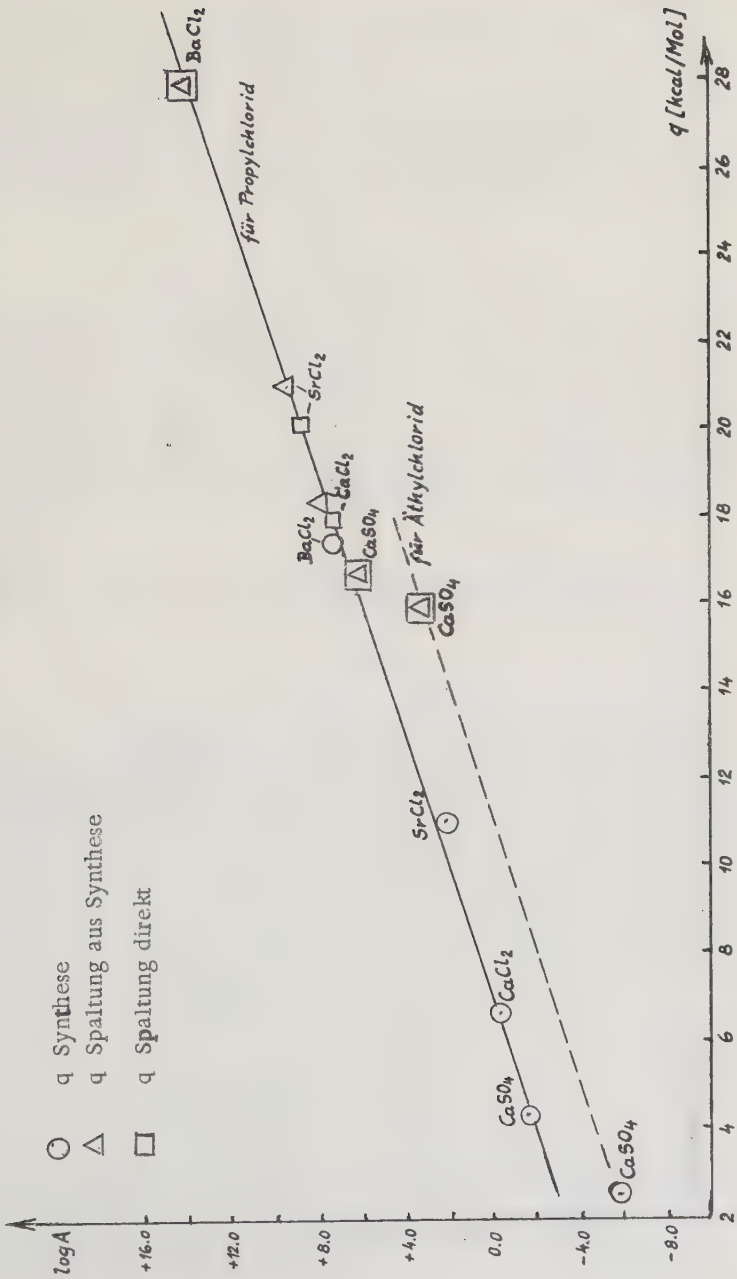
4. Das Geschwindigkeitsmaximum

Als weiteres Ergebnis der experimentellen Untersuchungen zeigte sich ein Geschwindigkeitsmaximum bei Variation der Reaktionstemperatur. Es trat schon bei den Vorversuchen in der einfachen „Fingerapparatur“ auf. In Abbildung 13 ist die Anfangsgeschwindigkeit der Äthylchloridsynthese und in Abbildung 14 die Anfangsgeschwindigkeit der Propylchloridsynthese gegen die Temperatur aufgetragen. In diesem einfachen Reaktionsgefäss diente CaCl_2 als Katalysator. Die Maxima liegen bei ungefähr 180°C bzw. 85°C .

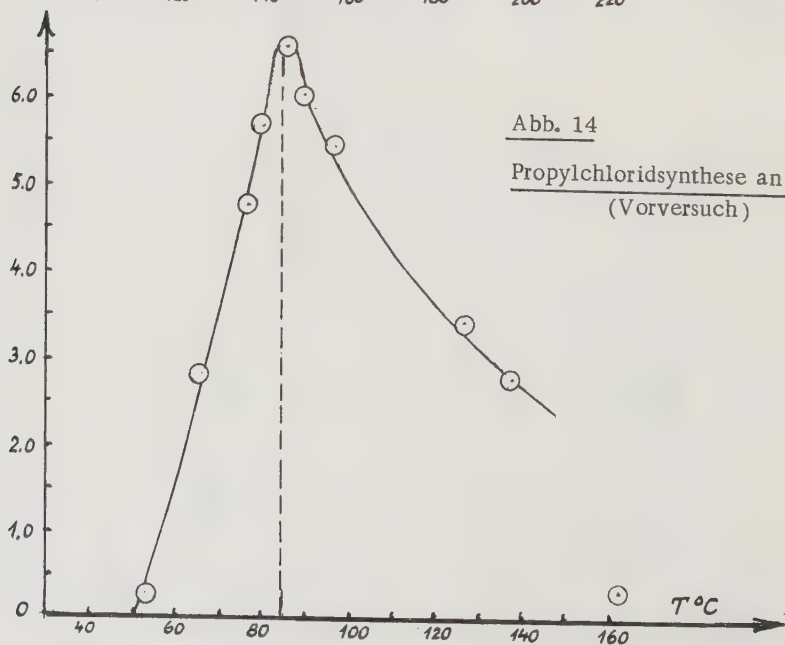
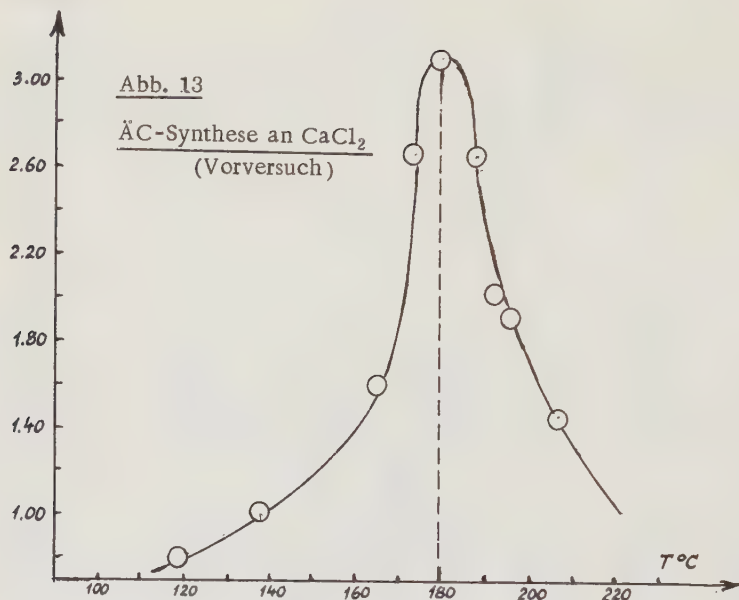
Tabelle 1

Reaktion	Katalysator	log A	A	q [kcal/Mol]	$\Delta T \cdot ^\circ C$
Propyl- chlorid Synthese	CaCl ₂	- 0.310	0.489	6.61	92-164
	SrCl ₂	+ 2.325	2.110 10^2	11.00	84-172
	BaCl ₂	+ 7.350	2.235 10^7	17.50	52-114
	CaSO ₄	- 1.450	3.500 10^{-2}	4.30	25- 92
Spaltung aus Synthese	CaCl ₂	+ 7.900	7.940 10^7	18.25	92-164
	SrCl ₂	+ 9.600	3.890 10^9	20.90	84-174
	BaCl ₂	+ 14.250	1.777 10^{14}	27.85	52-114
	CaSO ₄	+ 6.175	1.495 10^6	16.55	25- 92
Spaltung IPC direkt	CaCl ₂	+ 7.300	1.995 10^7	17.90	116-189
	SrCl ₂	+ 8.780	6.020 10^8	20.00	128-171
	BaCl ₂	+ 14.250	1.777 10^{14}	27.85	82-142
	CaSO ₄	+ 6.225	1.680 10^6	16.56	72-132
Äthyl- chlorid Synthese	CaSO ₄	- 5.693	4.930 10^{-5}	2.45	176-257
Spaltung aus Synthese	CaSO ₄	+ 3.195	1.565 10^3	15.80	176-257
ÄC-Spaltung direkt	CaSO ₄	+ 3.195	1.565 10^3	15.80	218-275

Abb. 12



v [mm/min]



Um diesen Effekt näher zu untersuchen und etwaige Diffusionseinflüsse auszuschalten, wurde das in Abbildung 2 angegebene Reaktionsgefäß entwickelt. Mit CaCl_2 als Katalysator ergibt sich für die Propylchloridsynthese ein Geschwindigkeitsmaximum bei ungefähr 155°C (Abb. 16). In der gleichen Apparatur erhielt man für die Äthylchloridsynthese an CaSO_4 ein Maximum bei ca. 240°C (Abb. 18). Für die Katalysatoren SrCl_2 , CaSO_4 und BaCl_2 (bei der Propylchloridsynthese) konnte im Messbereich kein Maximum der Geschwindigkeit beobachtet werden.

5. Gleichgewichte

Die Kinetik der Reaktionen nach der Gleichung (9) gab Anlass auch das Gleichgewicht zu untersuchen. Es wurde bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Einmal aus der Spaltung direkt gemessen (Abwarten bis zur Einstellung des Gleichgewichtsdruckes), zum anderen Mal aus dem Diagramm $\log k$ gegen $1/T$ (k = Geschwindigkeitskonstante), das aus den Messungen bei der Synthese aufgestellt wurde. Eine Zusammenstellung dieser Werte befindet sich in Tabelle 3 (siehe Seite 31).

IV. Diskussion

1. Kinetik

Zur Aufstellung der Kinetik einer Reaktion, d.h. zur Darstellung der Geschwindigkeit als Funktion der Ausgangs- und Endsubstanzen, gibt es kaum eine andere Möglichkeit, als eine Reihe von physikalisch sinnvollen Ansätzen der Reihe nach auf ihre Brauchbarkeit hin zu prüfen. Gelingt es, mit einem davon, den Umsatz, oder auch den laufenden Druck, als Funktion der Zeit darzustellen, ohne dass die Messpunkte eine systematische Abweichung von den nach der Gleichung zu erwartenden Werten zeigen, dann betrachtet man diesen Ausdruck als den richtigen. Im folgenden sollen die Ansätze, die hier zur Diskussion standen, zunächst einmal durchgesprochen und die Gründe näher behandelt werden, die zur Auswahl der oben (S. 12) schon genannten Gleichung (9) führten.

Alle im folgenden behandelten Ausdrücke basieren letzten Endes auf der Gültigkeit der LANGMUIRSchen Isotherme (Lit. 17).

Bimolekulare, heterogen katalysierte Reaktionen können nach zwei verschiedenen Mechanismen verlaufen, deren einer nach LANGMUIR und HINSHELWOOD (Lit. 18, 19), der andere nach RIDEAL (Lit. 20) benannt ist. Beim ersten Mechanismus wird die Adsorption des Substrates A, das unter dem Partialdruck p_1 im Reaktionsgefäß vorkommt, und des Substrates B mit dem Partialdruck p_2 neben-

einander auf der Katalysatoroberfläche stattfinden. Die Reaktion der Substratmolekeln geht in der adsorbierten Schicht vor sich. Vorausgesetzt wird dabei eine mit der Reaktionsgeschwindigkeit verglichen sehr rasche Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes. Die unter diesen Bedingungen von Substrat A eingenommene Fläche des Katalysators ist

$$\Theta_1 = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad (12a)$$

während die vom Substrat B eingenommene Fläche durch

$$\Theta_2 = \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad (12b)$$

dargestellt wird.

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen A und B ist dann der Wahrscheinlichkeit der benachbarten Adsorption der beiden Molekeln proportional und diese wiederum dem Produkt aus den von den Substraten bedeckten Bruchteilen der Oberfläche. Man hat hier den Fall der etwa gleichstarken Adsorption unter gegenseitiger Verdrängung.

$$v = k \Theta_1 \Theta_2 = \frac{k b_1 p_1 b_2 p_2}{(1 + b_1 p_1 + b_2 p_2)^2} \quad (13)$$

In vielen Fällen wird man schwache Adsorption der beiden Substrate A und B annehmen dürfen, solange die beiden Partialdrucke p_1 und p_2 genügend klein sind. Man kann dann die Terme $b_1 p_1$ und $b_2 p_2$ gegenüber 1 vernachlässigen. Unter diesen Bedingungen befindet man sich noch im linearen Teil der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme. Für die Geschwindigkeit der Reaktion erhält man, wie schon in den Ergebnissen angeführt (Seite 12), eine Gleichung von der Form:

$$v = k b_1 p_1 b_2 p_2 \quad (14)$$

v = Geschwindigkeit der Reaktion
 k = Geschwindigkeitskonstante
 b_1 und b_2 = Adsorptionskoeffizienten.

Sie sagt aus, dass die Reaktion zwischen dem Substrat A und dem Substrat B für jedes einzelne nach 1. Ordnung, für die Gesamtreaktion nach 2. Ordnung verläuft.

Im vorliegenden Fall stellt sich jedoch ziemlich bald heraus, dass die experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit nur für eine ganz kurze Zeit vom Beginn der Reaktion an mit diesem Ansatz übereinstimmt.

Bei der Auswertung von weiteren experimentellen Untersuchungen, bei denen das Mischungsverhältnis verändert wurde, zeigte sich ein Maximum der Anfangsgeschwindigkeiten bei Variation der beiden Substratkonzentrationen. Diese Maxima nach den einzelnen Partialdrucken (mit jeweils einem festgehaltenen) waren jedoch nicht sehr ausgeprägt. Dazu kam noch eine sehr schlechte Reproduzierbarkeit. Es wurde aber trotzdem die unter (13) genannte Geschwindigkeitsgleichung näher untersucht, da sie bei festgehaltenem p_1 und Veränderung von p_2 und umgekehrt ein Geschwindigkeitsmaximum ergibt. Die Anwendung auf die Messergebnisse zeigte aber auch hier nur für den Anfang eine Übereinstimmung.

Weiterhin wäre noch die Annahme einer sehr schwachen Adsorption von A und einer normalen von B denkbar, als Abwandlung der Gleichung (13). Unter diesen Voraussetzungen kann man $b_1 p_1$ gegenüber $1 + b_2 p_2$ vernachlässigen, so dass man als Geschwindigkeitsgleichung

$$v = \frac{k b_1 b_2 p_1 p_2}{(1 + b_2 p_2)^2} \quad (15)$$

erhält. Auch diese Gleichung ergibt bei Variation des Druckes p_2 und festgehaltenem p_1 ein Maximum der Geschwindigkeit. Genauso wäre jedoch der Fall denkbar, bei dem die beiden Drucke vertauscht sind.

Beim HINSHELWOOD-Mechanismus findet die Reaktion in der Oberfläche zwischen den adsorbierten Molekeln statt, während beim RIDEAL-Mechanismus eine adsorbierte Molekel mit einer aus dem Gasraum kommenden reagiert. Im Übergangsgebiet zwischen diesen beiden Mechanismen liegt nach K.J. LAIDLER (Lit. 21) ein Fall, bei dem man für das Substrat A normale, für das Substrat B aber nur äusserst schwache Adsorption annimmt. Die Reaktion findet jedoch nicht zwischen den beiden adsorbierten Molekeln statt (wenigstens im wesentlichen). Der grösste Teil des Umsatzes findet vielmehr zwischen adsorbierter Molekel A und aus dem Gasraum kommender Molekel B statt. G.-M. SCHWAB und G. DRINKOS (Lit. 1) kommen jedoch bei der Berechnung der Absolutgeschwindigkeit einer Reaktion 1. Ordnung zu dem Schluss, dass eine Unterscheidung zwischen den beiden Mechanismen gar nicht möglich ist. In dem nach K.J. LAIDLER vorher angegebenen Fall tritt das Substrat B nur deshalb in der Isotherme in Erscheinung, weil es einen gewissen Teil der Oberfläche besetzt hält und so die für A zur Verfügung stehende Fläche verkleinert. Dieses Glied tritt deshalb im Nenner der Isotherme auf.

$$v = \frac{k \cdot b_1 p_1 \cdot p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad (16)$$

Eine weitere Möglichkeit wäre die der alleinigen Adsorption von A und der Reaktion mit B direkt aus dem Gasraum. Die Geschwindigkeitsgleichung dafür lautet:

$$v = \frac{k \cdot b_1 p_1 p_2}{1 + b_1 p_1} \quad (17)$$

Reaktionen, die diesen beiden Geschwindigkeitsgesetzen gehorchen, haben kein Geschwindigkeitsmaximum bei Variation eines der beiden Drucke.

Mit allen diesen Ansätzen lässt sich bestenfalls der Anfangsteil der Zeit/Umsatz-Kurve wiedergeben. Das Hauptargument gegen diese Ansätze ist aber, dass sich stets negative Adsorptionskoeffizienten ergeben, was physikalisch nicht sinnvoll ist.

Nimmt man eine Hemmung durch das Reaktionsprodukt, dessen Partialdruck mit p_3 bezeichnet wird, an, dann lässt sich der Ansatz (16) noch in der folgenden Weise variieren:

$$v = \frac{k \cdot b_1 p_1 \cdot p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2 + b_3 p_3} \quad (18)$$

b_3 = Adsorptionskoeffizient des Reaktionsproduktes.

Die Abweichungen der mit all diesen Ansätzen angestellten Berechnungen von den experimentellen Ergebnissen liegen immer in einer Richtung. Es ist also unmöglich, die Messdaten durch einen Geschwindigkeitsansatz mit der LANGMUIR-Isotherme für die Substrate A und B wiederzugeben.

Noch eine weitere ganz allgemeine Überlegung lässt erwarten, dass es gar nicht möglich sein kann, mit einem der bisher behandelten Ansätze zum Ziel zu kommen. Eine Geschwindigkeitsgleichung soll ja in allen Stadien der Reaktion gelten, also auch im Gleichgewicht, am „Ende“ der Reaktion. Geht man nun z.B. von je 100 mm Chlorwasserstoff und Propylen aus, so ist die Reaktion schon zu Ende, wenn der Druck der Ausgangsstoffe auf ungefähr 70 mm (je gesunden ist. (Dies gilt z.B. für eine Reaktionstemperatur von 150°C). Man sieht sofort, dass keine der obigen Gleichungen für diese Drucke die Reaktionsgeschwindigkeit null liefert und darum mit zunehmender Annäherung an das Gleichgewicht immer ungeeigneter werden muss zur Darstellung der Geschwindigkeit.

Diese Schwierigkeit ist nur dann zu umgehen, wenn auch die Rückreaktion in die Geschwindigkeitsgleichung mit einbezogen wird. Dies ist ja auch eine grundsätzliche, allerdings meist vernachlässigte Forderung der Reaktionskinetik. Die Vernachlässigung ist nur dann erlaubt, wenn das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite der Reaktionsprodukte liegt, wie das z.B. bei der CO-Oxydation oder bei der Knallgasreaktion der Fall ist. In allen anderen Fällen – und das sind ja eher die Regel- als die Ausnahmefälle –, wo im Gleichgewicht vergleichbare Mengen von Ausgangs- und Endprodukten vorliegen, muss die Geschwindigkeitsgleichung die Gleichgewichtsbedingung mit enthalten. Sobald man dies berücksichtigt, verschwinden alle bisher vorhandenen Schwierigkeiten, und es wird sich zeigen, dass schon der denkbar einfachste Ansatz zum Ziel führt und geeignet ist, auch alle weiteren Eigenheiten der Reaktion zu erklären.

Dass es unumgänglich ist, die Rückreaktion zu berücksichtigen, ist auch aus einem experimentellen Vergleich der Geschwindigkeit der Spaltung von IPC und NPC mit der Synthese in der neu entwickelten Apparatur zu ersehen. Es ergaben sich für die Spaltung Geschwindigkeitskonstanten die fast durchweg grösser als die der Synthese waren. In Tabelle 2 sind einige Werte für verschiedene Temperaturen an CaCl_2 als Katalysator angegeben.

Tabelle 2

Reaktions- temperatur $T^\circ\text{C}$	Geschwindigkeits- konstante der Synthese $k_1 (\text{mm}^{-1} \text{ min}^{-1})$	Geschwindigkeits- konstante der Spaltung $k_2 (\text{min}^{-1})$
92.0	$5.47 \cdot 10^{-5}$	-
116.0	-	$1.20 \cdot 10^{-3}$ (IPC)
122.0	-	$2.39 \cdot 10^{-3}$ (IPC)
130.0	$1.16 \cdot 10^{-4}$	-
142.5	-	$8.62 \cdot 10^{-3}$ (IPC)
142.5	-	$6.10 \cdot 10^{-4}$ (NPC)
155.5	$2.00 \cdot 10^{-4}$	-
156.0	-	$2.59 \cdot 10^{-3}$ (NPC)

Der einfachste Ansatz unter Annahme einer schwachen Adsorption der Substrate A und B und des Reaktionsproduktes C lautet:

$$v = k_1 p_1 p_2 - k_2 p_3 \quad (9)$$

k_1 = scheinbare Geschwindigkeitskonstante der Synthese

k_2 = scheinbare Geschwindigkeitskonstante der Spaltung

Die Hinreaktion verläuft also nach 2., die Rückreaktion — wie in einer früheren Arbeit festgestellt — nach 1. Ordnung. Demnach wirkt schon von Anfang an die Rückreaktion vermindernd auf die Gesamtreaktion ein. Das Gleichgewicht liegt ja bei Temperaturen über 100°C grossenteils auf der Seite der Ausgangsprodukte. Bei diesen Temperaturen ist die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Spaltungsreaktion durchweg grösser als die Konstante k_1 der Synthese. Der Grössenunterschied steigt von $5 \cdot 10^1$ bei 100°C auf $3 \cdot 10^3$ bei einer Temperatur von ungefähr 260°C. Verwendet man CaSO_4 als Katalysator, so verläuft die Reaktion schon bei Zimmertemperatur, und hier kehrt sich das Verhältnis $k_2/k_1 = K$ um. Es beträgt bei 25°C 1/100, d.h. die Synthese ist viel schneller als die Spaltung. Trotzdem ist die Geschwindigkeit der Spaltung unter den Versuchsbedingungen immer noch gross genug, dass die oben angegebene Kinetik auch für diesen Fall gültig ist.

a. Gleichgewichte.

Setzt man die Geschwindigkeit in der Gleichung (9) gleich Null, so erhält man die Bedingung für das Gleichgewicht:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{p_1 p_2}{p_3} \quad (19)$$

Setzt man nun die experimentell gefundenen Werte für die Partialdrucke im Gleichgewicht ein (es werden die der Spaltung benützt, wegen der schnelleren Einstellung des Gleichgewichtes), so erhält man tatsächlich eine genügende Übereinstimmung dieser Gleichgewichtskonstanten mit der bei der gleichen Temperatur aus der Kinetik der Synthese berechneten (siehe Tabelle 3).

Bemerkenswert ist vielleicht noch die Tatsache, dass das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_2/k_1 sich während der ganzen Reaktion nicht ändert und immer gleich der Gleichgewichtskonstanten K ist. Dies mag als weitere Bestätigung der angegebenen Kinetik der untersuchten Reaktionen angesehen werden.

Tabelle 3

T °C des Versuches	log K (K = Gleichgewichtskonstante)		Katalysator	Substrat
	aus Zersetzung	aus Diag. $\frac{\log k}{1/T}$		
274.5	3.00	3.58	CaSO ₄	ÄC
247.0	2.86	3.28	CaSO ₄	ÄC
189.0	2.75	2.72	CaCl ₂	NPC
189.0	2.71	2.72	CaCl ₂	IPC
174.5	2.57	2.55	CaCl ₂	NPC
170.5	2.74	2.44	SrCl ₂	IPC
147.0	2.50	2.13	SrCl ₂	IPC
142.5	2.09	2.09	CaCl ₂	IPC
142.0	2.12	1.46	BaCl ₂	IPC
112.5	1.40	1.04	BaCl ₂	IPC
108.0	1.34	1.64	CaSO ₄	IPC
90.0	0.78	0.30	CaSO ₄	IPC

Eine weitergehende Auswertung der Messungen ist nur aus der integrierten Form der Geschwindigkeitsgleichung (9) möglich. Sie wird deshalb im nächsten Abschnitt hergeleitet.

b. Integration der Gleichung (9).

Führt man die Integration dieser Gleichung aus, so erhält man eine transzendente Gleichung, die nicht nach den beiden Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 auflösbar ist. Ein Probieren, ob durch Einsetzen von angenommenen Geschwindigkeitskonstanten die Gleichung erfüllt ist, stellt ein hoffnungsloses Beginnen dar, da ja 2 Parameter frei wählbar sind, die zudem nicht in ihrer Grössenordnung auch nur annähernd angegeben werden können. Durch Einführung der Gleichgewichtskonstanten $K = k_2/k_1$ und entsprechende Umformung ist es jedoch möglich, einen der Parameter aus den transzendenten Funktionen herauszuziehen, so dass

nur mehr der zweite, die Gleichgewichtskonstante durch Probieren zu bestimmen ist. Dies geschieht auf relativ einfache Weise, wenngleich dafür mehrere Stunden benötigt werden.

Zur einfacheren Auswertung ist es vorteilhaft, die in der Gleichung (9) auftretenden Partialdrucke p_1 , p_2 und p_3 als Funktion des Gesamtdruckes darzustellen.

$$v = k_1 (p - \beta)(p - \alpha) - k_2 (\gamma - p) \quad (9a)$$

α = Anfangsdruck von HCl

β = Anfangsdruck von Propylen

$\gamma = \alpha + \beta$ = Gesamtanfangsdruck

Der Gesamtdruck während der Reaktion ist:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 .$$

Für den Beginn der Synthese, also zur Zeit $t = 0$ gilt:

$$p = p_1 + p_2 = \alpha + \beta = \gamma .$$

Da aus zwei Molen Ausgangsstoffen ein Mol Reaktionsprodukt entsteht, ergibt sich der gerade herrschende Partialdruck der Substrate 1 und 2 durch Abziehen des Partialdruckes von Substrat 3.

Die Partialdrucke zur Zeit t sind dann:

$$p_1 = \alpha - p_3$$

$$p_2 = \beta - p_3$$

$$p_3 = \alpha - p_1 = \beta - p_2$$

$$p_1 = p - p_2 - p_3 = p - p_2 - (\beta - p_2) = p - \beta .$$

$$p_2 = p - p_1 - p_3 = p - p_1 - (\alpha - p_1) = p - \alpha .$$

$$p - \beta = \text{Partialdruck von HCl}$$

$$p - \alpha = \text{Partialdruck von Propylen}$$

$$\gamma - p = \text{Partialdruck von Propylchlorid}$$

$$k_1 = \text{Geschwindigkeitskonstante der Synthese}$$

$$k_2 = \text{Geschwindigkeitskonstante der Spaltung}$$

$$K = \text{Gleichgewichtskonstante} .$$

Die Abnahme des Gesamtdruckes unter Einführung der Gleichgewichtskonstanten ist also:

$$-\frac{dp}{dt} = k_1 [(p-\beta)(p-\alpha) - K(\gamma-p)] .$$

Die Trennung der Variablen liefert dann:

$$\int \frac{dp}{(p-\beta)(p-\alpha) - K(\gamma-p)} = -k_1 \int dt + C$$

$$\int \frac{dp}{p^2 + (K-\gamma)p + \alpha\beta + K\gamma} = -k_1 \int dt + C$$

Durch eine Reihe geeigneter Substitutionen und mit den Anfangsbedingungen $t = 0$, $p = \gamma$ erhält man dann als integrierte Gleichung:

$$\frac{\log \frac{2p - \gamma + K - \sqrt{(K+\gamma)^2 - 4\alpha\beta}}{2p - \gamma + K + \sqrt{(K+\gamma)^2 - 4\alpha\beta}} - \log \frac{\gamma + K - \sqrt{(K+\gamma)^2 - 4\alpha\beta}}{\gamma + K + \sqrt{(K+\gamma)^2 - 4\alpha\beta}}}{\sqrt{(K+\gamma)^2 - 4\alpha\beta}} = -k_1 \cdot t \quad (10)$$

Wählt man nun ein geeignetes K und trägt die damit berechneten Werte von

$$f(p) = \log \frac{2p - \gamma + K - \sqrt{(K+\gamma)^2 - 4\alpha\beta}}{2p - \gamma + K + \sqrt{(K+\gamma)^2 - 4\alpha\beta}}$$

gegen die Zeit t auf, so muss sich für das richtige K eine Gerade ergeben, aus deren Neigung man die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Synthese erhält (siehe Abb. 5). Die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Spaltung erhält man dann einfach durch Multiplizieren mit der durch Probieren gewonnenen Gleichgewichtskonstanten K .

Diese Gleichung ist in der Lage, die Versuchsergebnisse für alle Mischungsverhältnisse (1 : 4 bis 6 : 1) und Reaktionen bis zum Gleichgewicht bei allen Versuchstemperaturen wiederzugeben. Man erhält auf diese Weise die Geschwindigkeitskonstanten und somit die Aktivierungsenergien für die Synthese und Spaltung aus den Syntheseversuchen allein. Die Aktivierungsenergien der direkt gemessenen Spaltung stimmen mit den aus der Synthese berechneten gut überein (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4

Katalysator	Substrat	Aktivierungsenergien kcal/Mol	
		aus Synthese	aus Spaltung IPC
CaCl ₂	Propyl- chlorid	18.25	17.90
SrCl ₂		19.95	20.90
BaCl ₂		27.85	27.00
CaSO ₄		16.56	16.56
CaSO ₄	Äthyl- chlorid	15.80	15.80 (ÄC)

IPC = Isopropylchlorid (2-Chlorpropan)

2. Geschwindigkeitsmaximum

Bei der Auswertung von Versuchen (mit konstantem Mischungsverhältnis 1:1 bei verschiedenen Temperaturen) nach den Anfangsgeschwindigkeiten ergibt sich bei dem aus erster untersuchten Katalysator (CaCl₂) ein Maximum der Geschwindigkeit bei ungefähr 155 °C (siehe Abb. 16).

Diese Erscheinung eines Geschwindigkeitsmaximums nach der Temperatur tritt bei einer Reihe von Reaktionen, wie z.B. bei der Hydrierung von Olefinen auf. Im folgenden Abschnitt werden verschiedene Erklärungen für das Auftreten eines Geschwindigkeitsmaximums bei der Äthylenhydrierung angeführt und die Erklärung für das Geschwindigkeitsmaximum der in dieser Arbeit untersuchten Chlorwasserstoffanlagerung an Olefine gegenübergestellt.

Für die Äthylenhydrierung hat G.-M. SCHWAB (Lit. 22) eine quantitative Behandlung des Temperaturmaximums durchgeführt. Für die Reaktionsgeschwindigkeit wurde Proportionalität mit dem Wasserstoffdruck, für Äthylen aber eine Abhängigkeit in Form einer Adsorptionsisotherme gefunden, wobei mit sinkender Temperatur die Sättigung bei immer kleineren Drucken von Äthylen erreicht wird. Das Temperaturmaximum verlagert sich mit sinkendem Druck der Ausgangsstoffe zu steigenden Temperaturen. Wendet man auf die Äthylenabhängigkeit die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme an, so gelangt man zu einer Geschwindigkeitsgleichung von der Form:

$$v = \frac{k b_{H_2} P_{H_2} b_{\ddot{A}} P_{\ddot{A}}}{1 + b_{\ddot{A}} P_{\ddot{A}}} \quad (20)$$

k = Geschwindigkeitskonstante

b_{H_2} und $b_{\ddot{A}}$ = Adsorptionskoeffizienten
von Wasserstoff bzw. Äthylen

Die charakteristischen Konstanten kb_{H_2} und $b_{\ddot{A}}$ lassen sich für verschiedene Temperaturen aus den Messergebnissen berechnen. Die Grösse kb_{H_2} zeigt einen normalen exponentiellen Anstieg, während man für $b_{\ddot{A}}$ einen Abfall mit steigender Temperatur findet. Daraus ist ersichtlich, dass die wahre Aktivierungsenergie grösser als die Adsorptionswärme von Wasserstoff ist. Aus dem Abfall der Werte für die Adsorptionskonstante von Äthylen ergibt sich eine Adsorptionswärme von 17 kcal/Mol, die mit anderen, direkten Messungen (Lit. 23) übereinstimmt. Für die scheinbare Aktivierungsenergie der Hydrierung fand man an Metallen zwischen 2 und 7 kcal/Mol. Das Temperaturmaximum lässt sich dann folgendermassen erklären: Bei festgehaltenen Drucken und niederen Temperaturen ist die Reaktionsordnung für Äthylen die nullte. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet also:

$$v = k b_{H_2} P_{H_2} \quad (21)$$

Sie hat einen positiven Temperaturkoeffizienten. Bei hohen Temperaturen nimmt die Äthylenadsorption ab, die Äthylenordnung geht langsam in die 1. über. Als Grenzfall ergibt sich:

$$v = k b_{H_2} P_{H_2} b_{\ddot{A}} P_{\ddot{A}} \quad (22)$$

Da der negative Temperaturkoeffizient von $b_{\ddot{A}}$ grösser ist als der positive von kb_{H_2} , so fällt jetzt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Die anfängliche Steigerung der Geschwindigkeit mit der Temperatur wird bei hohen Temperaturen durch den gleichzeitigen Abfall der Adsorptionsdichte des Äthylens überkompensiert. Untersuchungen von G.-M. SCHWAB und H. ZORN (Lit. 24) an Raney-Nickel als Katalysator zeigen eine Übereinstimmung mit den oben angeführten Versuchen, liefern aber noch zusätzlich eine quantitative Deutung des Temperaturmaximums.

Eine weitere Erklärung dieses Maximums bei der Äthylenhydrierung gibt G.H. TWIGG (Lit. 25), der Versuche mit einer Mischung aus schwerem und

leichtem Wasserstoff durchführte. Er findet als Reaktionsprodukte nicht ein Gemisch von C_2H_6 und $C_2H_4D_2$, sondern Endprodukte wie bei Verwendung einer Gleichgewichtsmischung von H_2 , HD und D_2 . Er schliesst daraus, dass die Reaktion nicht in einem Schritt vor sich geht, sondern nach dem assoziativen Mechanismus von I. HORIUTI und M. POLANYI (Lit. 26) verläuft. Nach TWIGG erfolgt die Adsorption von Wasserstoff nicht direkt, sondern über die Reaktion:



Den wesentlichen Zwischenstoff bildet der halbydrierte Zustand ($C_2H_5(ads.)$), über den Hydrierung und Austausch verlaufen, und zwar beide mit derselben Ordnung. Das Temperaturmaximum der Geschwindigkeit erklärt sich so, dass von diesem Zwischenzustand ausgehend beide Reaktionen verschiedenen Temperaturkoeffizienten haben. Bei tiefen Temperaturen sei die Hydrierung, bei hohen Temperaturen der Austausch schneller.

Einen neueren Vorschlag zur Erklärung des Maximums nach der Temperatur für einen Nickelkatalysator liefert D.D. ELEY (Lit. 27). Er nimmt an, dass der im Katalysator gelöste Wasserstoff, dessen Menge mit der Temperatur zunimmt, einen vergiftenden Einfluss ausübt. Eine experimentelle Bestätigung dieser Vermutung liefern die Messungen von H. GOETZELER (Lit. 28). Bei Temperaturerhöhung findet man das gewohnte Maximum der Geschwindigkeit, bei Temperaturerniedrigung wird es jedoch nicht mehr durchlaufen.

Das in der hier vorliegenden Arbeit bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an Äthylen und Propylen gefundene Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Temperatur lässt sich aber ohne weitere Annahmen durch eine Kinetik von Typ der Gleichung (9) wiedergeben. In dieser Gleichung steckt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit in den beiden Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion und der Rückreaktion. Es ist deshalb eine Differentiation nach der Temperatur möglich.

$$v = A_1 e^{-q_1/RT} \cdot p_1 p_2 - A_2 e^{-q_2/RT} \cdot p_3 \quad (9b)$$

q_1 = Aktivierungsenergie der Synthese

q_2 = Aktivierungsenergie der Spaltung

A_1 = Häufigkeitsfaktor der Synthese

A_2 = Häufigkeitsfaktor der Spaltung

p_1 = Partialdruck von HCl

p_2 = Partialdruck von Propylen

p_3 = Partialdruck von Propylchlorid

Nach T differenziert und $dv/dT = 0$ gesetzt ergibt:

$$\frac{dv}{dT} = A_1 \frac{q_1}{RT^2} \cdot e^{-q_1/RT} \cdot p_1 p_2 - A_2 \frac{q_2}{RT^2} \cdot e^{-q_2/RT} \cdot p_3 = 0$$

$$\log(A_1 q_1 p_1 p_2) - \frac{q_1}{2.3 RT} = \log(A_2 q_2 p_3) - \frac{q_2}{2.3 RT}$$

Löst man nach der Temperatur T auf, so erhält man die Temperatur für das Geschwindigkeitsmaximum in Kelvingraden:

$$T = \frac{q_1 - q_2}{2.3 R \log \frac{A_1 q_1 p_1 p_2}{A_2 q_2 p_3}} \quad (23)$$

Es ergibt sich also tatsächlich ein solches Maximum, jedoch nur unter einer Bedingung, dass nämlich schon eine gewisse Menge des Reaktionsproduktes entstanden ist. Die Gleichung liefert für den Anfang der Reaktion kein Maximum. Bei allen Versuchen ist aber bei den ersten Messpunkten, die man aufnimmt, schon eine gewisse Menge Reaktionsprodukt vorhanden. Dies rührt daher, dass die Mischung aus Substrat A und B hergestellt und dann der Katalysator in der statischen Apparatur auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt wird. Dieser Vorgang nimmt je nach der einzustellenden Temperatur bis zu 15 Minuten in Anspruch. In dieser Zeit entsteht bereits das Reaktionsprodukt.

Der Anfangsdruck γ der beiden Substrate wird graphisch durch Extrapolation aus der Druck Zeit-Kurve bestimmt (s. Abb. 15). Da bei einer Reaktionstemperatur von 100°C bzw. 150°C ein Umsatz von 1 mm/min bzw. 2 mm/min stattfindet und die Aufheizzeit 10-15 Minuten beträgt, darf man für den Partialdruck des Reaktionsproduktes (p_3) ungefähr 15 mm annehmen. Bei einem Gesamtanfangsdruck γ von 220 mm ergeben sich somit für die Partialdrucke der Ausgangsstoffe $p_1 = p_2 = 95$ mm. Als Aktivierungsenergie stellte man für die Synthese (q_1) 6.61 kcal/Mol, für die Spaltung (q_2) 18.25 kcal/Mol fest (aus Abb. 6). Die zugehörigen Häufigkeitsfaktoren bzw. deren Logarithmus sind -0.31 und 7.90. Mit diesen Werten erhält man das Geschwindigkeitsmaximum dann bei einer Temperatur von

$$T_{\max} = 437^\circ \text{K} = 165^\circ \text{C}.$$

Da sich der Druck des Reaktionsproduktes nicht genau bestimmen lässt, ist eine Schwankung von 10-20°C für $T_{\max}$ durchaus möglich.

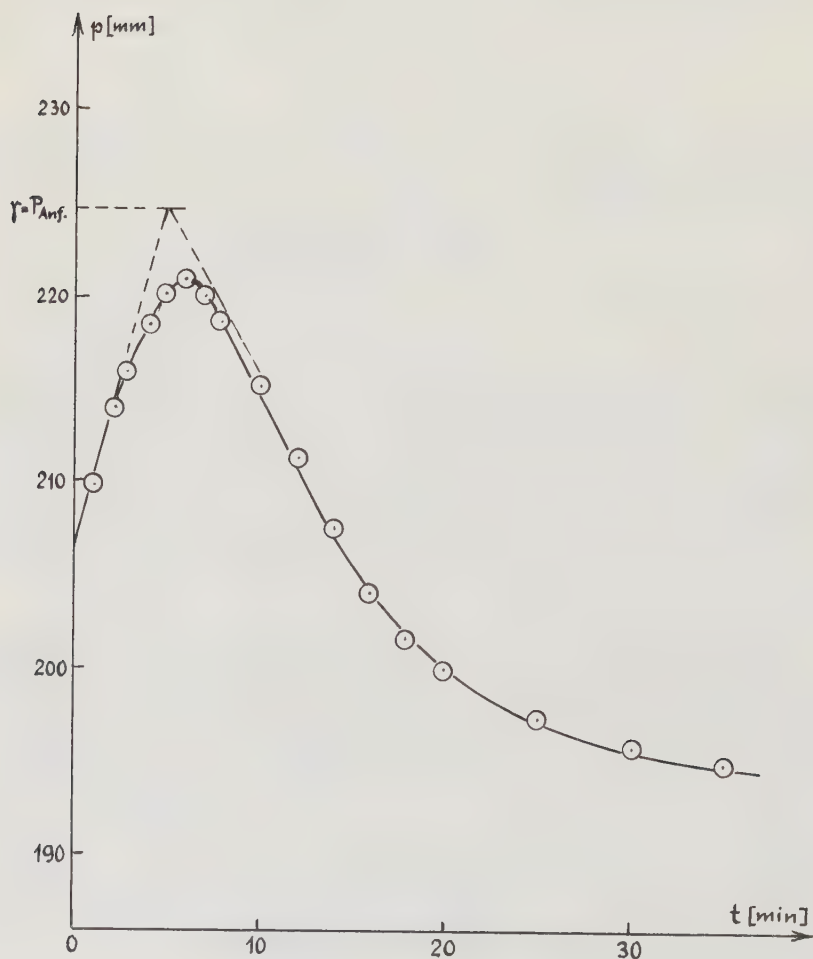


Abb. 15

Für das aus den Anfangsgeschwindigkeiten bestimmte Maximum findet man eine Temperatur von 155°C (Abb. 16).

Diese Anfangsgeschwindigkeiten sind nicht die wahren, sondern die Geschwindigkeiten nach einem bestimmten Umsatz, da die experimentellen Voraussetzungen für eine Bestimmung der wahren Anfangsgeschwindigkeiten bisher fehlen. Man erhält also immer die „Anfangsgeschwindigkeiten“ nach einem gewissen Umsatz, und diese müssen bei Reaktionen, die nach der oben angegebenen Kinetik verlaufen, bei Variation der Temperatur durch ein Maximum gehen. Dies mag als beste Bestätigung der gefundenen Kinetik angesehen werden.

Es wird nun weiterhin untersucht, ob die berechneten Geschwindigkeiten mit den experimentell bestimmten innerhalb gewisser Fehlergrenzen übereinstimmen. In der Rechnung werden die experimentell gefundenen Werte für die Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren verwendet. Für die Drucke p_1 , p_2 und p_3 der drei Reaktionspartner werden mit dem Experiment verträgliche Werte eingesetzt, d.h. sie werden, wie in Abbildung 15 dargestellt, aus den Druck/Zeit-Kurven bei verschiedenen Temperaturen entnommen und die Geschwindigkeiten für diese Temperaturen berechnet. In den Abbildungen 16 und 17 sind die experimentellen (aus den Anfangsgeschwindigkeiten) und die berechneten Werte der Geschwindigkeit gegen die Temperatur aufgetragen. Man ersieht daraus eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den beiden Kurven.

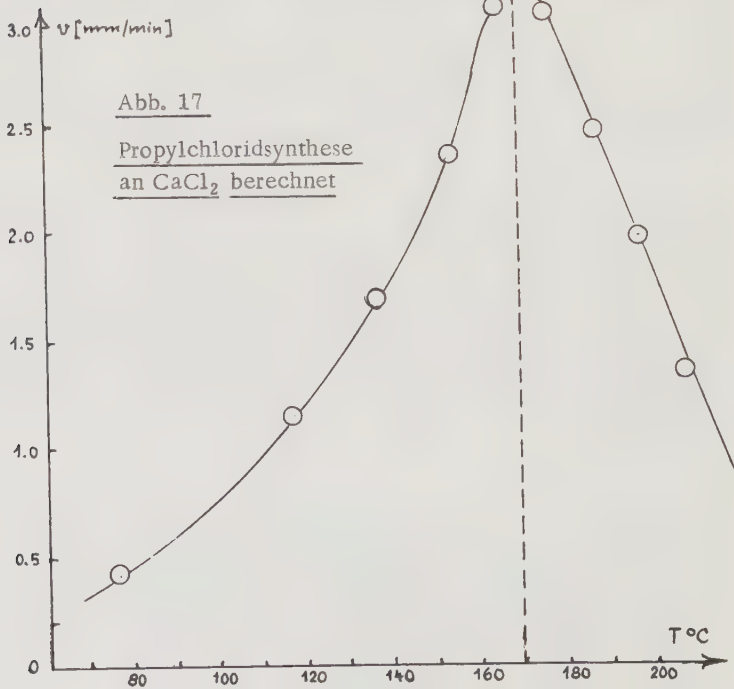
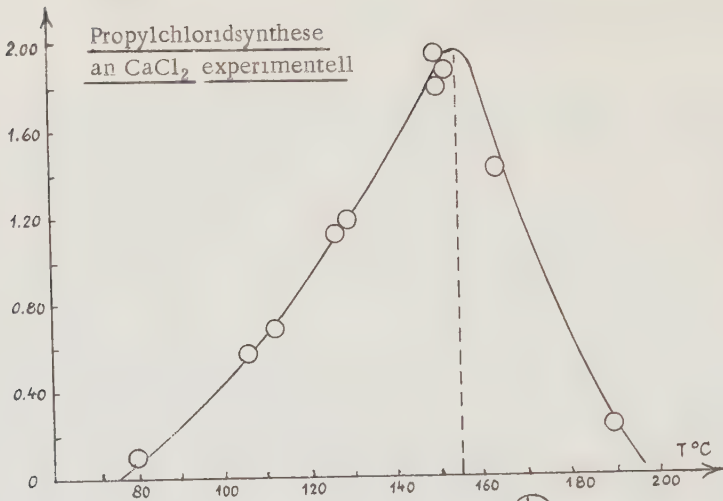
Für die Äthylchlorid-Synthese an CaSO_4 ergibt sich das experimentell bestimmte und das berechnete ($p_1 = p_2 = 100$ mm und $p_3 = 1$ mm, was mit dem Experiment verträglich ist) Maximum zu etwa 240°C (siehe Abb. 18).

Die Geschwindigkeitsmaxima an den anderen untersuchten Katalysatoren waren leider nicht experimentell zugänglich, da sie ausserhalb des Temperaturbereichs liegen, in dem die Messungen durchgeführt wurden. Unter den gleichen Bedingungen ergeben sich folgende Werte für das Maximum an den übrigen Katalysatoren:

Tabelle 5
Propylchloridsynthese

Katalysator	T_{max} °C	$p_1 = p_2$	p_3
SrCl_2	200	100	10
BaCl_2	270	100	10
CaSO_4	240	100	10

Abb. 16





Das Geschwindigkeitsmaximum zeigte sich schon bei den Vorversuchen, die mit einer einfachen Apparatur (siehe Abb. 4) durchgeführt worden waren. Es liegt bei dieser Apparatur, wie schon weiter oben angegeben, für die Äthylchlorid-Synthese bei einer Temperatur von 180°C , für die Propylchlorid-Synthese bei ungefähr 85°C (siehe Abb. 13 und 14). Die Auswertung der Messdaten nach der Kinetik der Gleichung (9) ergibt für die letztere Reaktion bei der Synthese zu niedrige und bei der Spaltung zu hohe Werte der Aktivierungsenergie (Abb. 11). Setzt man diese Werte jedoch in die Gleichung für das Geschwindigkeitsmaximum (23) ein, so erhält man als Temperatur der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit 95°C . Die Übereinstimmung mit dem Experiment (85°C) ist also befriedigend.

Die Verfälschung der Aktivierungsenergien wird wahrscheinlich durch einen Diffusionseffekt bewirkt. Durch die hohe Geschwindigkeit der Reaktion und durch die enge Aufschüttung des Katalysators in dem Rohr entsteht eine Veränderung der Konzentrationsverhältnisse von Ausgangsstoffen und Endprodukt am Katalysator. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Substratmolekeln ist nicht mehr gross genug. Sie ist kleiner als die Geschwindigkeit der Reaktion. Es entsteht also am Katalysator ein Mangel an Ausgangsstoffen, da sie schneller verbraucht als herangeführt werden, und ein Überschuss an Reaktionsprodukt. Diese Abweichungen vom mittleren Druck, der gemessen wird und in die Geschwindigkeitsgleichung bei den Berechnungen eingeht, bewirken die Veränderung in den Geschwindigkeitskonstanten. Für die Synthese allein ohne Rückreaktion gilt $v = k_1 p_1 p_2$. Bei der Verarmung an Substrat 1 und 2 (also Partialdruck kleiner als der gemessene) ergibt sich eine zu kleine Geschwindigkeitskonstante. Umgekehrt ist es für die Spaltungsreaktion, deren Geschwindigkeit $v = k_2 p_3$ ist. Das Reaktionsprodukt ist am Katalysator in grösserer Konzentration vorhanden als dem mittleren gemessenen Druck entspricht. Dadurch entstehen zu grosse Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion.

3. Thetaregel

In der Abbildung 12 ist der Logarithmus des Häufigkeitsfaktors gegen die Aktivierungsenergie aufgetragen. Man sieht, dass die als Thetaregel bekannte Beziehung auch hier erfüllt ist. Wie in einer früheren Arbeit festgestellt, liegen die Werte für jedes einzelne Substrat auf einer Geraden. Es zeigt sich aber, dass auch die für die Synthese gewonnenen Werte von Häufigkeitsfaktor und Aktivierungsenergie auf einer Geraden liegen, und zwar auf der gleichen Geraden, die den Zusammenhang bei der Spaltung wiedergibt. Aus dem Diagramm lässt sich ausserdem noch entnehmen, dass die Differenz zwischen der Aktivierungsenergie der Synthese und der der Spaltung tatsächlich gleich der Bildungs-

enthalpie des Substrates ist. Dies wurde hier zum ersten Male auch bei heterogenen katalysierten Reaktionen festgestellt.

Für Äthylchlorid ergibt sich z.B. eine Differenz der Aktivierungsenergien von 13.35 kcal/Mol. D.M. RUDKOWSKI, A.G. TRIFEL und A.W. FROST (Lit. 29) fanden als Bildungswärme von Äthylchlorid aus Gleichgewichtsmessungen der Homogenreaktion 13.40 kcal/Mol. Die Übereinstimmung mit dem hier gefundenen Wert ist also sehr gut. Ebenso ist die Reaktionsentropie gleich der Differenz der Aktivierungsentropien.

Die in der Einleitung erwähnte Zunahme der Aktivierungsenergie mit wachsendem Kationenradius bei gleichem Anion gilt dementsprechend auch für die Synthese, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist.

V. Zusammenfassung

Zusammenfassend seien noch einmal die wichtigsten Ergebnisse angeführt. Die Kinetik der untersuchten Reaktionen kann nicht durch eine Geschwindigkeitsgleichung für die Hinreaktion allein wiedergegeben werden, vielmehr muss auch die Rückreaktion mit berücksichtigt werden (Gleichung 9). Das in den Experimenten auftretende Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Temperatur kann durch die verschiedene Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 in Gleichung (9) erklärt werden. Die Aktivierungsenergien der Synthese und der Spaltung steigen mit wachsendem Kationenradius bei gleichem Anion, da sich in der Reihenfolge Ca, Sr, Ba der Ionenradius vom „günstigsten“ Abstand (ungefähr gleich dem Abstand zwischen dem abzusplattendenden Wasserstoff- und Chloratom in den Alkylchloriden) entfernt. Die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien der Synthese und der Spaltung ist bei heterogenen katalysierten Reaktionen tatsächlich gleich der Bildungsenthalpie der untersuchten Substrate.

Literaturverzeichnis

- 1) G.-M. SCHWAB, G. DRIKOS Z. Phys. Chem. B 52 (1942) 234.
- 2) K.J. LAIDLER Catalysis I, herausgegeben von P.H. EMMETT, New York 1954.
S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER, H. EYRING The Theory of Rate Processes New York 1941, Mc Graw Hill.
K.J. LAIDLER, S. GLASSTONE, H. EYRING J. Chem. Phys. 8 (1940) 659, 667.
- 3) G.-M. SCHWAB, E. CREMER Z. Phys. Chem. A 144 (1929) 243.
B 5 (1929) 406.
- 4) G.-M. SCHWAB, A. KARATZAS J. Phys. Coll. Chem. 52 (1948) 1053.
- 5) H.G. GRIMM, E. SCHWAMBERGER Reunion internat. phys. chim. Paris (1928) 214.
- 6) G.-M. SCHWAB, H. NOLLER Z. Elektrochemie 58 (1954) 762.
- 7) G.-M. SCHWAB Trans. Far. Soc. 42 (1946) 689.
- 8) G.-M. SCHWAB Z. Elektrochemie 53 (1949) 274.
- 9) K. HAUFFE, R. GLANG, H.J. ENGELL Z. Phys. Chem. 201 (1952) 223.
- 10) G.-M. SCHWAB, J. BLOCK Z. Elektrochem. 58 (1954) 756.
- 11) C. WAGNER J. Chem. Physics 18 (1950) 69.
- 12) G.-M. SCHWAB, J. BLOCK Z. Phys. Chem. N.F. 1 (1954) 42.
- 13) K. OSTERMEIER Dissertation, Universität München.
- 14) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER J. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- 15) P.H. EMMETT Advances in Catalysis, 65, New York 1948.
- 16) B.P. BERING, W.W. SSeppinsky Ber. d. Akad. d. Wissensch. UDSSR (N.S.) 94 (1954) 497;
C. (1954) 10, 188.
- 17) G.-M. SCHWAB Katalyse vom Standpunkt der chem. Kinetik Berlin 1931.
- 18) C.N. HINSHELWOOD „Kinetiks of Chemical Change“, 145, New York, Oxford University Press 1926, S. 187.
- 19) J. LANGMUIR Trans. Far. Soc. 17 (1921) 621.
- 20) E.K. RIDEAL Proc. Cambridge Phil. Soc. 35 (1949) 130.
- 21) K.J. LAIDLER Catalysis I, New York 1954, S. 154.
- 22) G.-M. SCHWAB Z. Phys. Chem. A 171 (1934) 421;
C. 35 I, 3257.

Lebenslauf

Ich, Herbert Wolff, bin am 30. März 1929 als Sohn des Lehrers Thomas Wolff und seiner Ehefrau Barbara in München geboren. Nach dem Besuch der Volksschule von 1936 - 1939 besuchte ich die Rupprecht-Oberrealschule in München, an der ich im Juli 1947 die Reifeprüfung ablegte. Nach Ableistung meines Wiederaufbaudienstes immatrikulierte ich mich im Wintersemester 1948 an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München für die Fächer Mathematik und Physik. Das Vordiplom in Physik legte ich im Frühjahr 1954 ab. Seit Herbst 1954 bin ich am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München mit der Durchführung meiner Diplom- und der hier vorliegenden Doktorarbeit beschäftigt.

Die, welche nicht, die sich nicht zu demselben Thema
 stellt und nicht durch den in diesem Sinne, dass das
 die Wirkung der Zeit - das, was die Zeitgeschichte
 zu verstehen, an der Zeit der Zeitgeschichte, dass
 und dann, was die Zeitgeschichte, was die Zeitgeschichte
 zu verstehen, was die Zeitgeschichte, was die Zeitgeschichte
 dass die Zeitgeschichte, was die Zeitgeschichte, was die Zeitgeschichte
 und die Zeitgeschichte, was die Zeitgeschichte, was die Zeitgeschichte
 und die Zeitgeschichte, was die Zeitgeschichte, was die Zeitgeschichte

